

JEFFERSON SUELA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PONTOS
QUÂNTICOS E FILMES ULTRAFINOS DE CdTe/Si(111)**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Física Aplicada, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S944c
2007
Suela, Jefferson, 1979-
Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes
ultrafinos de CdTe/Si(111) / Jefferson Suela. – Viçosa,
MG, 2007.
viii, 68f. : il. ; 29cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 66-68.

1. Pontos quânticos. 2. Telureto de cádmio. 3. Raio X -
Difração. 4. Microscopia de varredura por sonda.
5. Nanoestruturas. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 530.41

JEFFERSON SUELA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE PONTOS
QUÂNTICOS E FILMES ULTRAFINOS DE CdTe/Si(111)**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Física Aplicada, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.**

Aprovada: 9 de março de 2007.

Prof. Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho
(Co-orientador)

Prof. Maximiliano Luis Munford

Prof. Rogério Magalhães Paniago

Prof. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

*Ao grande amigo Edinaldo[†] que
sempre será exemplo de perseverança
e caráter para todos aqueles que o
conheceram.*

AGRADECIMENTOS

- A toda minha família, pelo apoio constante e incondicional durante a parte inicial, e mais difícil, da minha formação, em especial ao meu irmão Alexsandro Giovane Suela.
- Ao meu orientador, Professor Sukarno Olavo Ferreira, pela atenção e paciência.
- A todos os funcionários e professores do DPF da UFV pelo auxílio e colaboração.
- Aos inúmeros amigos da graduação e mestrado, pois sua companhia tornou minha jornada acadêmica muito mais divertida e agradável e sempre terão presença garantida nas recordações dos tempos que passei em Viçosa.
- Aos professores Fernando Iikawa e Maria José S. P. Brasil do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, ao Dr. Ângelo Malachias do LNLS e aos pesquisadores Eduardo Abramof e Paulo Motsuke do INPE, pela colaboração nas medidas.

ÍNDICE

RESUMO	<i>vii</i>
ABSTRACT	<i>viii</i>
1 – Introdução	1
2 – Revisão Bibliográfica	3
2.1 – O Telureto de Cádmio	3
2.2 – Cristalografia; Uma Revisão	6
2.2.1 – Estruturas cristalinas.....	8
2.2.2 – Notação de Miller para uma rede cúbica simples.....	9
2.3 – Difração de Raios-X	11
2.3.1 – Lei de Bragg e as condições de difração de Laue	11
2.4 – Nanoestruturas	15
2.4.1 – Crescimento auto-organizado.....	17
2.4.2 – Pontos quânticos.....	19
3 – Materiais e Métodos	21
3.1 – Linha XRD2 do LNLS	21
3.2 – Técnicas Experimentais Baseadas Em Difração De Raios-X	24
3.2.1 – Técnicas baseadas em difração de feixe incidente sob ângulo maior que o ângulo crítico.....	27
3.2.1.i – Varreduras $\theta - 2\theta$	28
3.2.2 – Técnicas GID.....	31
3.2.2.i – Varreduras $\theta - 2\theta$	32
3.2.2.ii – Varreduras φ	33
3.3 – Microscopia De Força Atômica	34
3.4 – Preparação Das Amostras	44
3.4.1 – A técnica HWE.....	44
3.4.2 – Preparação substrato.....	46

3.4.3 – O crescimento das camadas.....	47
4 – Resultados e Discussões	51
4.1 – Caracterização Morfológica	51
4.2 – Caracterização Estrutural.....	53
4.2.1 – Caracterização por técnicas especulares.....	53
4.2.2 – Caracterização por técnicas GID.....	57
5 – Conclusões	64
6 – Referências Bibliográficas	66

RESUMO

SUELA, Jefferson, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Março de 2007.
Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes ultrafinos de CdTe/Si(111). Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Co-orientadores: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho e Marcos da Silva Couto.

Neste trabalho, foi feita a caracterização estrutural e morfológica de pontos quânticos e filmes ultrafinos de CdTe crescidos sobre substrato de Si(111) passivado com hidrogênio. As amostras foram crescidas por epitaxia de paredes quentes e caracterizadas por microscopia de força atômica e difração de raios- especular e incidência rasante. As análises das imagens de microscopia de força atômica mostram a existência de ilhas isoladas de formato piramidal, mostrando que o crescimento segue o modo Volmer-Weber. As medidas de difração de raios-X, mostram que apesar do considerável descasamento do parâmetro de rede (19%) as ilhas crescem epitaxialmente, seguindo a direção cristalográfica [111] do substrato de silício. A análise cuidadosa das medidas de difração com incidência rasante permite determinar as dimensões lateral e vertical dos pontos quânticos e a observar existência de uma pequena quantidade de pontos quânticos girados de 30° no plano de crescimento.

ABSTRACT

SUELA, Jefferson, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2007. **Structural characterization of CdTe/Si(111) quantum dots and ultra-thin films.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-advisers: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho and Marcos da Silva Couto.

This work aims the morphological and structural characterization of CdTe quantum dots and ultra-thin films grown on Si(111) substrates with hydrogen-terminated surface. The samples were grown by hot wall epitaxy and investigated by atomic force microscopic and specular and grazing incidence X-ray diffraction. Analysis of the atomic force microscopy images shows the presence of isolated pyramidal CdTe islands indicating that the quantum dots follow the Volmer-Weber growth mode. The X-ray diffraction results show that despite a large mismatch (19%) the islands grow epitaxially, following the [111] substrate orientation. The X-ray measurements make also possible the determination of the vertical and lateral dimensions of the islands and the observation that some islands are rotated by 30° degrees in the growth plane.

1 – Introdução

A sociedade moderna como um todo torna-se cada vez mais dependente de aparelhos eletroeletrônicos, como os computadores, sensores de alarmes, aparelhos de telefonia celular, painéis solares, entre outros e, portanto, cada vez mais dependente de dispositivos baseados em materiais semicondutores, nos quais esses aparelhos se baseiam. Como a fabricação desses dispositivos é um ramo ao mesmo tempo lucrativo e competitivo, a indústria microeletrônica está sempre interessada em pesquisas sobre o assunto. Em particular, os fabricantes sempre tiveram interesse em melhorar a portabilidade dos aparelhos, ou seja, diminuir suas dimensões, o que requer o desenvolvimento de técnicas de fabricação de dispositivos de tamanho muito reduzido. Atualmente as dimensões dos dispositivos já estão atingindo a escala nanométrica [1,2,3]. Por outro lado, no contexto da ciência pura há, por exemplo, uma série de fenômenos quânticos que só podem ser observados em sistemas de baixa dimensionalidade [4,5,6], o que estimula a realização de experimentos em nanoestruturas. Desta forma, podemos afirmar que a pesquisa na área de nanoestruturas semicondutoras é de grande importância para a física pura e aplicada, tanto na área teórica quanto na experimental.

Dentre os dispositivos semicondutores, destacamos a importância dos dispositivos ópticos como os sensores de radiação eletromagnética, estando entre eles as células fotovoltaicas, detectores de raios gama, entre outros. Esses dispositivos estão cada vez mais presentes no nosso dia-a-dia, podendo ser encontrados em sistemas de alarmes, nos painéis solares que geram energia a partir da luz do Sol, nos conectores de fibra ótica, entre outros.

Atualmente, a maioria desses dispositivos são construídos com Si ou GaAs mas um dos materiais mais promissores para ser empregado nessa indústria é o CdTe, principalmente nas células solares, pelo fato dele ser um semicondutor de “gap” direto [7], ter energia de “gap” de aproximadamente 1,5 eV, o que, teoricamente, permite converter fótons de praticamente todo espectro visível em energia elétrica, um alto coeficiente de absorção ótica (leia o item 2.1) e apresentar propriedades físico químicas

que torna fácil a obtenção de camadas de boa qualidade por métodos relativamente baratos, tornando este material atrativo para a indústria.

Pela importância do CdTe para a optoeletrônica [8,9] e pela potencial aplicação de pontos quânticos em dispositivos eletro-ópticos [10,11,12,13], nós decidimos estudar as propriedades de pontos quânticos de CdTe crescidos sob substrato de Si(111) passivado com hidrogênio.

Este trabalho se concentra na caracterização estrutural e morfológica de nanocristais e filmes ultrafinos de CdTe crescidos pela técnica de epitaxia de paredes quentes (HWE – “Hot Wall Epitaxy”), sendo que a caracterização estrutural foi feita por técnicas de difração de raios-X, especular e com incidência rasante (GID – “Grazing Incidence Diffraction”) e a caracterização morfológica foi feita por microscopia de força atômica (AFM – “Atomic Force Microscopic”).

O crescimento das amostras foi realizado no Laboratório de Epitaxia do departamento de física da UFV usando um sistema de crescimento HWE desenvolvido no próprio laboratório.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e com elas nós pretendemos verificar se ocorreu crescimento epitaxial [14], obter informações a respeito da qualidade cristalina, direção preferencial de crescimento da camada, tamanho médio e formato dos cristais.

A etapa de caracterização morfológica foi realizada no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG, onde foi usado um AFM, modelo MultiMode® AFM da Digital Instruments.

Nesta dissertação, fazemos uma breve revisão bibliográfica onde serão abordados: as características mais importantes do semicondutor CdTe, os conceitos básicos de cristalografia, nanoestruturas, produção de raios-X e das técnicas de caracterização baseadas em difração de raios-X e microscopia de força atômica. Em seguida, descreveremos os métodos experimentais usados nas duas etapas da caracterização (morfológica e estrutural), seguido pela exposição e discussão dos resultados obtidos.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – O Telureto de Cádmi

O Telureto de Cádmi (CdTe) é um composto semiconductor formado por um átomo da coluna II e outro da coluna VI da tabela periódica. Este material cristaliza-se na estrutura da blenda de zinco ou sulfeto de zinco (veja item 2.2.1) com parâmetro de rede de 6,482 Å.

Dentre os semicondutores da família II-VI, o CdTe é o que tem o maior parâmetro de rede, apresenta a mais baixa temperatura de fusão (1092 °C, sob pressão de 1 atm), pode receber dopagem tipo p ou tipo n, através da inclusão de átomos de outras colunas da tabela periódica ou por desvio de estequiometria, tem energia de “gap” (E_g) da ordem de 1,5 eV à 300 K e um alto coeficiente de absorção óptico (maior que $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). A Tabela 1 sumariza essas e outras propriedades importantes do CdTe.

Propriedade	Valor
Energia de “gap” (300 K)	1,5 eV
dE_g/dT	-1,7 meV/K
Coeficiente de Absorção (600 nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Índice de Refração (600 nm)	~ 3
Parâmetro de Rede (a)	6,482 Å
Estrutura	Cúbica
Grupo Espacial	F-43 m
Comprimento de Ligação Cd-Te	2,806 Å
Densidade (300K)	$5,849 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusão (1 atm)	1092 °C
Coeficiente de Dilatação Térmica	$4.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Calor Específico	54 J/mol.°C
m_e	0,096 m_0
m_h	0,35 m_0
μ_e	500-1000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$
μ_h	50-80 $\text{cm}^2/\text{V.s}$

Tabela 1: Propriedades optoeletrônicas e físicoquímicas do CdTe. compiladas das referências [15,16].

O valor de sua energia de “gap”, corresponde a comprimento de onda de 827 nm, o que, teoricamente, possibilita ao CdTe absorver fótons de toda região do espectro

visível e infravermelho próximo, região onde se concentra a maior intensidade de emissão do Sol que alcança a superfície terrestre (veja a Figura 1 e a Figura 2). Estas propriedades, juntamente com o fato de sua estrutura de bandas apresentar “gap” direto [7], fazem do CdTe um dos semicondutores mais indicados para ser usado como camada absorvedora em dispositivos optoeletrônicos, como detectores de raios gama, células fotovoltaicas e dispositivos de modulação eletro-óptica.

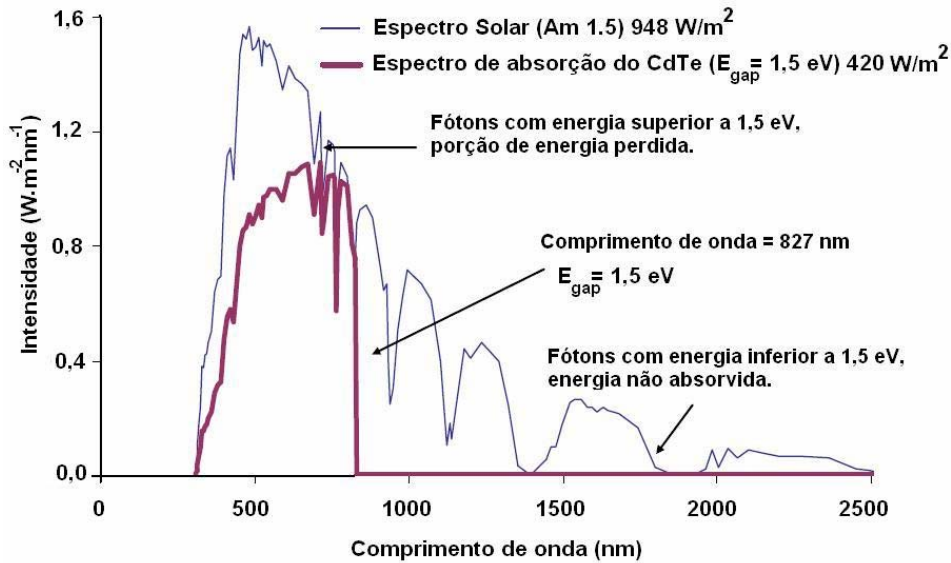


Figura 1: Espectro de radiação passível de absorção pelo CdTe, e o espectro de radiação solar que alcança a superfície terrestre (extraído da referência [15]).

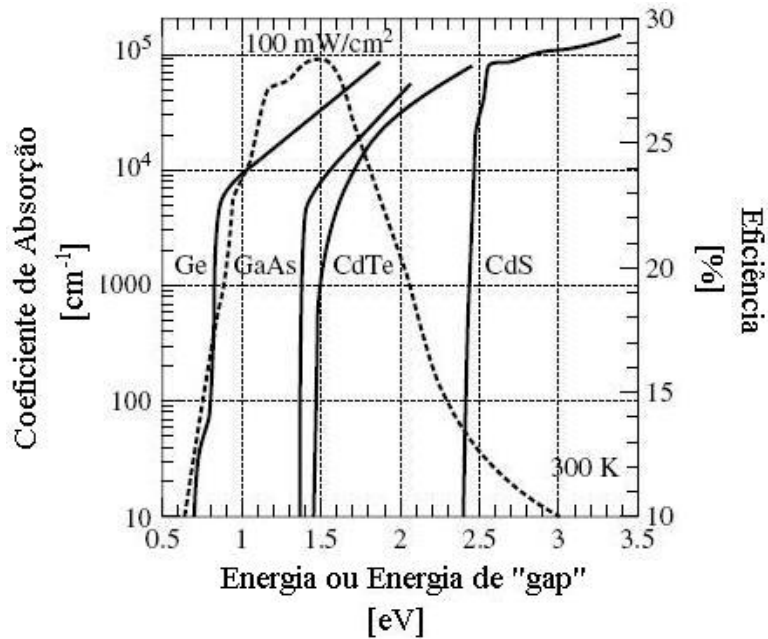


Figura 2: Eficiência de uma célula solar teórica (linha pontilhada) para irradiância espectral AM1.5 versus energia de “gap” e coeficiente de absorção, versus energia para diferentes materiais semicondutores (extraído da referência [16]).

As pressões de vapor do Cd e do Te são muito próximas, possibilitando que o CdTe evapore congruentemente numa faixa de temperatura relativamente grande, tornando possível sua utilização em sistemas de crescimento que baseiam-se em evaporação de fonte única como o HWE, técnica utilizada neste trabalho. Em temperaturas entre 200 e 520 °C sob pressões entre 10^{-6} e 10^{-7} torr, o vapor de CdTe é constituído de mais de 98% de moléculas CdTe e o restante contém principalmente átomos de Cd e moléculas de Te₂ [17].

2.2 – Cristalografia; Uma Revisão

Um cristal ideal se caracteriza pela repetição de uma unidade estrutural que preenche todo o espaço em um arranjo tri-periódico. A estrutura do cristal pode ser descrita em termos de uma rede cristalina, uma abstração matemática, associada a uma estrutura elementar, base, que contem um ou mais átomos ligados entre si.

A rede cristalina então é descrita pelo vetor \vec{r} , tal que

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \text{ onde } n_1, n_2 \text{ e } n_3 \text{ são inteiros.} \quad \text{eq. 1}$$

Os vetores, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são não co-planares e conhecidos como vetores primitivos de translação, ou somente por vetores primitivos.

As redes cristalinas são classificadas através de suas propriedades de simetria e divididas em grupos chamados redes de Bravais. Ao todo existem 14 tipos de redes de Bravais tridimensionais [18].

Duas dessas redes têm importância especial para esse trabalho, que são a rede cúbica simples e a cúbica de face centrada.

Numa rede cúbica simples, os vetores primitivos são ortogonais dois a dois e seus módulos são todos iguais, como podemos ver um esquema na Figura 3.

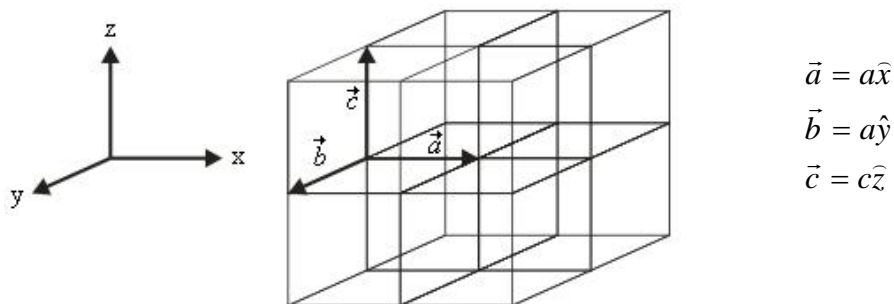
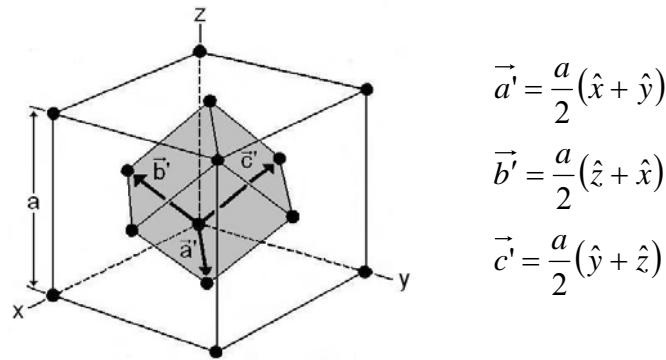


Figura 3: Esquema de uma rede cúbica simples.

Já a rede cúbica de face centrada é uma rede cúbica simples com um nó a mais no centro geométrico de cada face do cubo, como pode ser visto na Figura 4.



$$\vec{a}' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\vec{b}' = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$$

$$\vec{c}' = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

Figura 4: Esquema de uma rede cúbica de face centrada mostrando uma possível escolha para os três vetores primitivos \vec{a}' , \vec{b}' , e \vec{c}' (extraído da referência [7]).

A base é a estrutura elementar que se repete periódica e regularmente no espaço para formar o cristal. Ela pode conter um único átomo, como no caso da maioria dos metais, ou até milhares de átomos, como no caso de cristais de certas proteínas. A posição de cada átomo que compõe a base é dada pelo vetor \vec{r}_j que dá a posição do centro do átomo j da base em relação ao ponto da rede, é dado por

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \text{ onde } x_j, y_j \text{ e } z_j \in [0,1]. \quad \text{eq. 2}$$

Um cristal, é portanto, um empilhamento de blocos idênticos, cada um associado a um único ponto da rede cristalina. Esses blocos são conhecidos por células unitárias primitivas. Assim, a célula unitária primitiva é o menor volume do espaço que transladado sobre todos os vetores da rede cristalina forma o cristal.

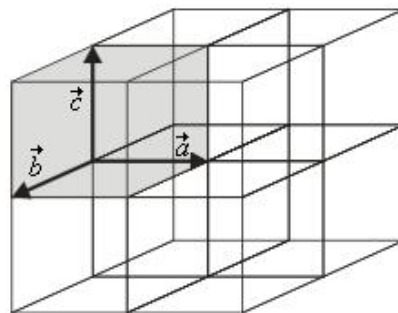


Figura 5: Célula unitária primitiva de uma rede cúbica simples.

Note que o paralelepípedo em destaque na Figura 5 contém apenas um átomo ou, melhor dizendo, contém “oito oitavos” de átomo, sendo “um oitavo” em cada vértice e este sólido, se transladado sobre todos os vetores da rede cristalina reconstrói o cristal,

então o sólido destacado é uma célula unitária primitiva. A estrutura cristalina olhada como um todo terá as mesmas propriedades de simetria da célula em questão [Kittel].

2.2.1 – Estruturas cristalinas

Como esse trabalho baseia-se na caracterização estrutural de camadas de CdTe crescidas sobre Si, é importante discutirmos um pouco sobre a estrutura cristalina desses dois materiais, que são as estruturas diamante, do Si, e a estrutura do Sulfeto de Zinco ou Blenda de Zinco que é a mesma do CdTe.

A estrutura do Si pode ser entendida como uma rede cúbica de face centrada, combinada a uma base formada por dois átomos de Si, sendo que um deles estaria na posição $(0,0,0)$ e o outro na posição $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$ (veja a Figura 6a), ou também podemos imaginá-la como sendo uma rede cúbica de face centrada onde cada ponto está associado a um átomo, sobreposta a uma segunda rede idêntica, porém deslocada de um vetor $\vec{v} = \frac{a}{4}\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y} + \frac{a}{4}\hat{z}$ em relação a primeira.

A estrutura do CdTe é parecida com a estrutura do Si, mas no caso do CdTe a base seria composta por um átomo de telúrio na posição $(0,0,0)$ e um átomo de cádmio na posição $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$, ou como uma rede cúbica de face centrada onde cada ponto está associado a um átomo de telúrio, sobreposta a uma segunda rede do mesmo tipo, onde cada ponto estaria associado a um átomo de cádmio, deslocada de um vetor $\vec{v} = \frac{a}{4}\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y} + \frac{a}{4}\hat{z}$ em relação a primeira (veja a Figura 6b).

O parâmetro de rede da célula convencional (a) do Si é 5,4309 Å e o da célula convencional do CdTe é 6,482 Å.

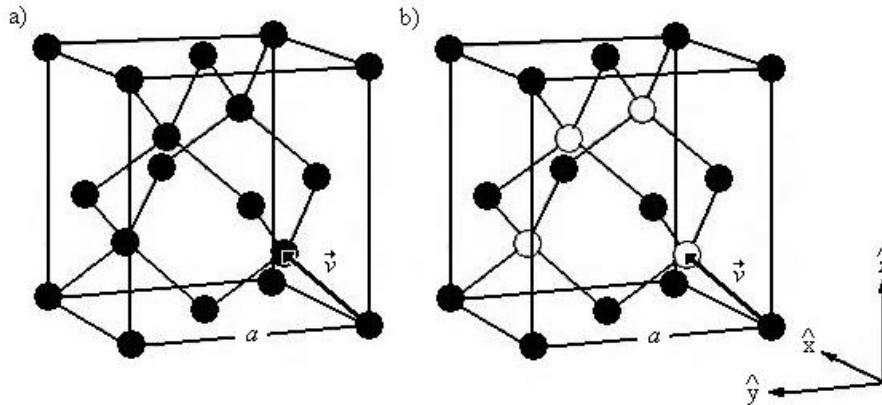


Figura 6: a) Estrutura do Si. b) Estrutura CdTe.

2.2.2 – Notação de Miller para uma rede cúbica simples

Os planos definidos pelos átomos em um cristal qualquer, podem ser descritos por meio de um conjunto de números inteiros chamados índices de Miller, definidos em termos dos interceptos dos planos com os eixos cristalinos primitivos definidos pelos vetores $(\vec{a}, \vec{b} \text{ e } \vec{c})$ em termos das constantes de rede $(a, b \text{ e } c)$.

O intercepto com eixo definido pelo vetor \vec{a} (em termos da constante de rede a) será chamado de x , enquanto y e z serão os interceptos com os eixos definidos pelos vetores \vec{b} e \vec{c} (em termos da constante de rede b e c), respectivamente. Daí então podemos achar três índices h, k e l definidos como:

$$h = \frac{a}{xa} = \frac{1}{x}$$

$$k = \frac{b}{yb} = \frac{1}{y}$$

$$l = \frac{c}{zc} = \frac{1}{z},$$

eq. 3

Um plano é representado pelos três números entre parênteses (hkl) , lembrando que devemos multiplicar pelo mínimo múltiplo comum para eliminar a fração (se necessário) e se algum índice for negativo, ele deve ser representado com um sinal de menos sobre o índice, por exemplo, $(1\bar{5}2)$.

Planos com os mesmos índices de Miller são paralelos e equidistantes, sendo que a distância entre dois planos vizinhos (d_{hkl}), no caso de uma rede cúbica simples ($a=b=c$), é dada por [7]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{eq. 4}$$

Os vários planos que possuem a mesma distância interplanar e que coincidem após uma operação de rotação, formam uma família de planos e são representadas por $\{hkl\}$. No caso de uma rede cúbica simples, por exemplo, os planos (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$), pertencem a família $\{100\}$.

2.3 – Difração de Raios-X

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen foi o primeiro a observar e estudar os raios-X no ano de 1895 [19], mas foi Max Theodor Felix von Laue que fez os primeiros estudos de difração de raios-X em cristais [7]. Em 1912, com base em sua experiência em difração de luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria para difração de raios-X em estruturas tridimensionais e aplicou no estudo de estruturas cristalinas, obtendo assim o prêmio Nobel de Física desse mesmo ano.

Desde o trabalho seminal de von Laue, a técnica de difração de raios-X vem sendo amplamente aplicada ao estudo de estruturas cristalinas e nunca perdeu sua relevância, pelo contrário, esta técnica está constantemente sendo aprimorada e na atualidade é usada em diversas áreas da ciência. O estudo das estruturas de proteínas [20], microorganismos [21], ácidos nucleicos [22] e da dinâmica de alguns sistemas como o crescimento de pontos quânticos em matriz vítrea [23], são alguns exemplos de aplicações mais recentes da técnica de difração de raios-X.

2.3.1 – Lei de Bragg e as condições de difração de Laue

Uma maneira simples de interpretar a difração de raios-X por um cristal, é imaginar um feixe de raios-X monocromático sendo refletido por um conjunto de planos paralelos separados por uma distância d (veja a Figura 7). A interferência construtiva ocorrerá quando a diferença de caminho entre os feixes refletidos por diferentes planos ($2d\sin\theta$) for um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ). Isto é

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Essa é a lei de Bragg, que só é válida para $\lambda < 2d$ [7].

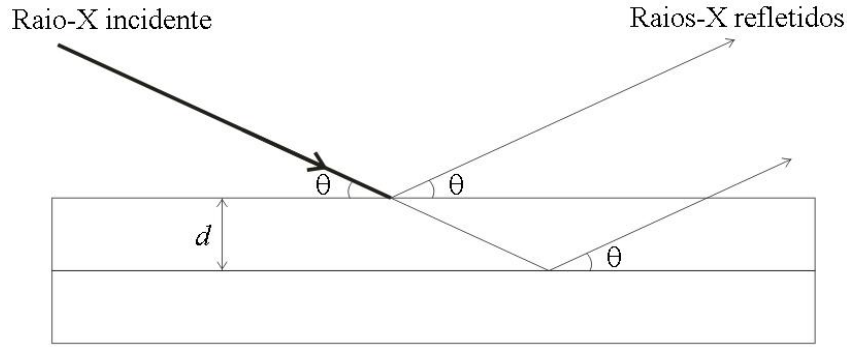


Figura 7: Difração de um feixe de por planos paralelos, separados por uma distância d .

Por outro lado, a condição de difração de Laue diz que quando um feixe de luz incide sobre um cristal na direção do vetor unitário \vec{S}_0 , só ocorrerá a formação de um feixe de luz difratado na direção do vetor unitário \vec{S} , se as três equações a seguir forem satisfeitas ao mesmo tempo [7].

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= h\lambda \\ \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= k\lambda \\ \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= l\lambda\end{aligned}$$

Essas três equações são conhecidas como equações de Laue e nelas \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os três vetores da rede cristalina, (hkl) são inteiros e λ é comprimento de onda da luz incidente.

Se definirmos o vetor transferência de momento (\vec{q}) como:

$$\vec{q} = k(\vec{S} - \vec{S}_0),$$

podemos reescrever as equações de Laue:

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{q} &= 2\pi h \\ \vec{b} \cdot \vec{q} &= 2\pi k \\ \vec{c} \cdot \vec{q} &= 2\pi l\end{aligned}$$

Em termos de três vetores recíprocos (\vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^*), o vetor da rede recíproca \vec{G}_{hkl} tem a forma:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*,$$

onde h , k e l são inteiros. Os vetores recíprocos são definidos em termos dos vetores da rede cristalina (\vec{a} , \vec{b} e \vec{c}), como a seguir:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \text{ e } \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \text{eq. 5}$$

Verifica-se que o vetor \vec{G}_{hkl} satisfaz a condição de difração de Laue. Portanto a condição de difração em questão nos diz que o só ocorrerá a formação de um feixe difratado quando $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$.

O vetor \vec{G}_{hkl} , descreve um conjunto de pontos periodicamente espaçados num espaço recíproco, assim como o vetor \vec{r} descreve no espaço real. Os pontos do espaço recíproco formam a rede recíproca do cristal.

Então que cada ponto (hkl) da rede recíproca está relacionado a um plano (hkl) da rede cristalina através das equações de Laue.

A rede recíproca têm propriedades que são importantes nos trabalhos de cristalografia. Aqui citaremos duas delas:

- i) O vetor \vec{G}_{hkl} é perpendicular aos planos (hkl) da rede cristalina [18];
- ii) A distância interplanar (d_{hkl}) entre dois planos com índices (hkl) da rede cristalina está relacionada com o módulo do vetor \vec{G}_{hkl} por [18]:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}; \quad \text{eq. 6}$$

Lembrando da condição de Laue para difração e observando a Figura 8, verifica-se que:

$$\begin{aligned} |\vec{q}| &= |\vec{G}_{hkl}| \\ \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right) &= \frac{2\pi}{d_{hkl}} \\ 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) &= \lambda \end{aligned} \quad \text{eq. 7}$$

Portanto a formulação de Laue é equivalente a lei de Bragg.

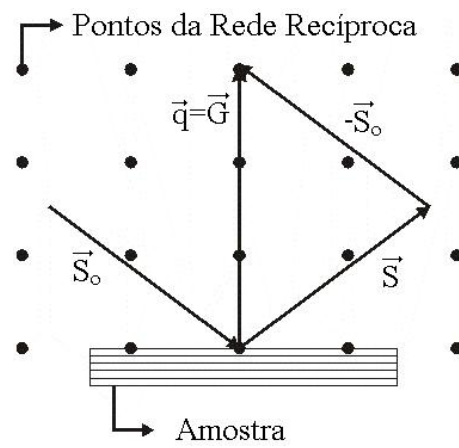


Figura 8: Esquema que ajuda a enxergar a equivalência entre a lei de Bragg e a condição de difração de Laue.

2.4 – Nanoestruturas

Podemos chamar de nanoestruturas, todas as estruturas com pelo menos uma de suas dimensões medindo entre o tamanho de um átomo até algumas centenas de nanômetros, ou seja, na escala nanométrica. A grosso modo, compreender e controlar essas estruturas são os objetivos da nanociência e da nanotecnologia, que evoluíram muito nas últimas duas décadas amparadas principalmente pelos grandes avanços na tecnologia de micro-fabricação [24] e de crescimento epitaxial [1,14].

Construir e estudar as nanoestruturas é um grande avanço científico, pois é só com elas que podemos observar fenômenos físicos que ocorrem apenas em sistemas de baixa dimensionalidade, onde efeitos quânticos são mais notáveis.

Além de abrir novos horizontes na ciência básica, as nanoestruturas têm grande aplicação tecnológica, como na área de eletrônica em semicondutores, onde as dimensões dos dispositivos logo irão atingir a escala nanométrica [1].

Estruturas com apenas uma das dimensões na escala nanométrica, são chamadas de poços quânticos, já estruturas com duas dimensões muito reduzidas são os fios quânticos e por fim as estruturas com 3 dimensões muito pequenas são os pontos quânticos, veja a (Figura 9). Nesse trabalho, estamos interessados no crescimento e na caracterização morfológica e principalmente estrutural de pontos quânticos de CdTe sobre substrato de Si passivado com hidrogênio.

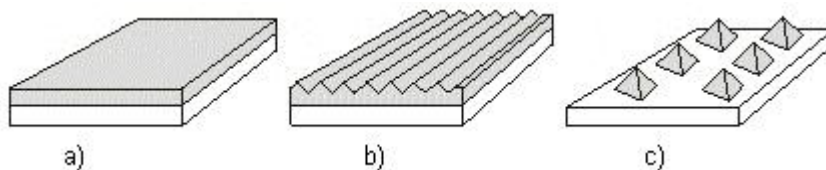


Figura 9: Exemplos de nanoestruturas. a) poços quânticos. b) fios quânticos. c) Pontos quânticos.

Os processos de produção de nanoestruturas estão sendo muito pesquisados atualmente e é interessante discutir duas das formas mais usadas para isso. Uma delas é a através da nanolitografia e outra é o crescimento auto-organizado em escala nanométrica ou nanoepitaxia.

A nanolitografia é uma técnica de micro-fabricação bem aprimorada e consiste basicamente em moldar de alguma forma a superfície plana de uma amostra cristalina. Normalmente usa-se algum produto (uma resina, por exemplo) para proteger certas regiões da superfície da amostra enquanto outras ficam expostas. Em seguida faz-se um ataque químico de forma que só as partes desprotegidas da amostra são corroídas deixando padrões gravados na superfície. As técnicas mais comuns de nanolitografia são a litografia por feixe de elétrons e a fotolitografia por raios-X que normalmente necessita de fontes sincrotrons. Com essas técnicas é possível alcançar resolução lateral da ordem de 10 nm. Sua grande vantagem é que com elas, nós temos uma grande opção de design e uma excelente regularidade no tamanho e disposição das estruturas, mas por outro lado, elas envolvem um grande número de processos tecnológicos exigindo equipamentos sofisticados o que torna o processo muito dispendioso do ponto de vista econômico. Além disso, o processo de ataque químico geralmente introduz defeitos na superfície que podem afetar as propriedades da nanoestrutura.

Também podemos adaptar um microscópio de varredura por ponta (SPM - “Scanning Probe Microscopy”), para construir estruturas na escala atômica [25]. Com um SPM devidamente configurado, podemos manipular os átomos um a um usando a ponta do microscópio como uma caneta para “escrever” estruturas. Essa é a técnica que permite a construção nas menores escalas e oferece uma quase infinita opção de modelos, mas é uma técnica muito lenta, pois o operador precisa posicionar os átomos um a um e como as demais técnicas de nanolitografia, ela é muito cara.

A segunda forma de se construir nanoestruturas é explorando o crescimento de padrões auto-organizados em escala nanométrica que pode ocorrer durante o crescimento epitaxial. Com esse método é possível obter, por exemplo, entre 10^{10} e 10^{12} pontos quânticos por cm^2 , tornando-se um dos métodos mais rápidos e baratos para esse fim e podemos fazer isso de várias formas, como, por exemplo, através das técnicas de crescimento MBE [14], HWE [26], entre outros.

O processo de crescimento auto-organizado é o mais interessante para a indústria, pois é mais rápido e usa a tecnologia de crescimento epitaxial já existente. Lembrando que é possível construir diversos tipos de nanoestruturas explorando a auto-organização no crescimento epitaxial.

Como um dos objetivos desse trabalho é mostrar que é possível criar pontos quânticos de forma simples e barata usando a técnica de crescimento HWE, nós faremos uma melhor explanação sobre o crescimento auto-organizado e pontos quânticos, enquanto que a técnica HWE será discutida em outro capítulo.

2.4.1 – Crescimento auto-organizado

Quando um material cristalino serve de apoio e modelo para o arranjo de um material depositado sobre ele, temos um crescimento epitaxial (do grego, “epi” = sobre + “taxis” = arranjo). Neste tipo de crescimento, o material que serve de matriz é o substrato, enquanto que o material depositado é, por definição, chamado de camada, mesmo que não a seja ao pé da letra.

O crescimento ocorre quando os dois materiais interagem junto à superfície para formar as estruturas depositadas, sendo que essas estruturas podem ser filmes, fios quânticos, pontos quânticos, etc. A interação pode ser bastante complexa, pois envolve diversos fatores, sendo que os mais importantes são a adsorção de partículas incidentes na superfície, a migração superficial, dessorção, dissociação da molécula adsorvida, a incorporação dos átomos constituintes ao substrato ou às estruturas depositadas [27].

Uma molécula (ou átomo) do material que está sendo depositado pode se adsorver ao substrato por adsorção física (fisorção) ou química (quimisorção). Na fisorção, a partícula se adere ao substrato sem perder sua identidade química, se ligando ao substrato por forças tipo van der Waals, enquanto que na quimisorção a partícula se prende ao substrato por meio de uma ligação química.

A afinidade química entre os materiais envolvidos e as ligações químicas pendentes na superfície do substrato são fatores importantes para determinar se ocorrerá fisorção ou quimisorção, por sua vez, as ligações químicas pendentes dependem de vários fatores como da orientação cristalográfica do substrato, da camada de passivação (se houver), entre outras coisas. A temperatura do substrato e a energia térmica das partículas que estão sendo depositadas podem estar relacionadas com a migração superficial, a dessorção, a dissociação e a incorporação.

Como vimos, vários fatores são importantes para entender e/ou modelar o processo de crescimento epitaxial, tornando este trabalho, às vezes, um pouco

complexo, mas em geral, podemos distinguir três formas ou modos de crescimento, sendo eles o modo Frank-van der Merwe (FM), o Stranski-Krastanow (SK) e o Volmer-Weber (VW).

Normalmente, verifica-se o modo Frank-van der Merwe quando as partículas depositadas se ligam mais fortemente ao substrato do que entre si, dessa forma, as primeiras partículas a aderirem à superfície tendem a formar uma monocamada completa, antes que uma segunda comesse a se formar (crescimento bidimensional ou camada por camada). As demais monocamadas vão se formando seguindo um mecanismo semelhante, assim o crescimento ocorre monocamada por monocamada, sendo que as energias de ligação entre as partículas da camada que estão mais longe da interface, têm valor mais próximo do valor próprio do material. Uma afinidade química adequada, uma boa mobilidade superficial das partículas depositadas e um bom casamento entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado aumentam probabilidade de ocorrer um crescimento FM.

Se estivermos numa situação parecida com a do parágrafo anterior que favorece o crescimento bidimensional, mas agora existindo uma diferença entre os parâmetros de rede dos materiais envolvidos, ocorrerá um acúmulo de energia elástica na camada. Essa camada tensionada poderá relaxar gerando discordâncias (defeitos) ou aumentando sua superfície formando novas faces (por facetamento), gerando ilhas, mas mantendo uma “wetting layer” que cobre todo o substrato. Esse processo onde ocorre a formação de ilhas numa camada bidimensional tensionada com a presença de uma camada de molhamento é o que caracteriza o modo de crescimento Stranski-Krastanow (SK).

O processo de formação de ilhas no modo SK é na verdade uma mudança de fase que ocorre na camada já depositada, sem a necessidade de agregação de novas partículas para que isso ocorra [1].

O modo Volmer-Weber (VW) é observado quando a energia de ligação entre as partículas do material depositado é maior que a energia de ligação entre as partículas do material depositado e o substrato. Neste caso, a tendência é que os átomos comessem a se fixar sobre a primeira monocamada antes que ela cubra toda a superfície, propiciando a formação de ilhas tridimensionais, que no início do crescimento encontram-se, isoladas umas das outras (sem camada de molhamento), mas podem se unir para formar

um filme se depositarmos muito material. A Figura 10 trás um esquema que ilustra bem os três modos de crescimento

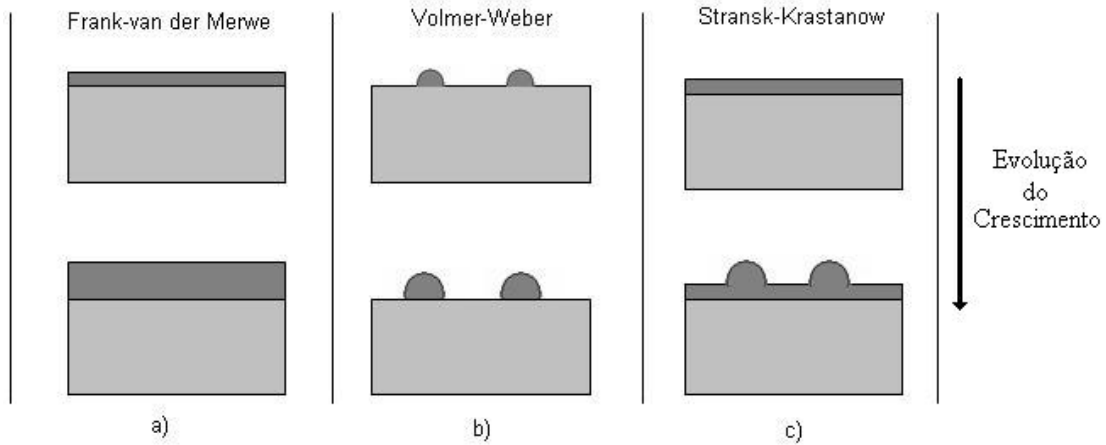


Figura 10: Modos de crescimento. a) Frank-van der Merve ou camada por camada. b) Volmer-Weber. c) Stransk-Krastanov (extraído e modificado da referência [17]).

Finalmente, podemos dizer que, em geral, o modo pelo qual o crescimento vai ocorrer só poderá ser verificado experimentalmente, pois depende de diversos fatores que estão relacionados às características específicas das espécies químicas envolvidas no crescimento, orientação cristalográfica do substrato, parâmetros de rede dos dois materiais, temperaturas, ambiente onde ocorrerá o crescimento, entre outros. Também devemos lembrar que normalmente o crescimento ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. Esses e outros fatores tornam bastante complexos a previsão e/ou simulação do processo.

2.4.2 – Pontos quânticos

Como já foi discutido, um ponto quântico é qualquer estrutura com suas três dimensões na escala nanométrica, sendo que a sua característica mais importante é a estrutura eletrônica que apresenta níveis de energia quantizados parecidos com os de átomos, fazendo com que eles também sejam conhecidos por átomos artificiais.

Podemos entender melhor a estrutura eletrônica dos pontos quânticos através de um modelo esférico, no qual, pensamos num elétron confinado numa caixa esférica de

raio R , ou seja, num potencial esfericamente simétrico dado por $V = 0$, para $r < R$ e $V = \infty$, para $r \geq R$.

Devido a sua simetria, o Hamiltoniano pode ser separado em duas partes, uma angular e outra radial [28], então, em coordenadas esféricas, temos que as auto funções da função de onda são dadas por

$$\psi(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi)R_{n,l}(r), \quad \text{eq. 8}$$

onde $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos [28] e $R_{n,l}(r)$ são as autofunções radiais, que juntamente com as auto energias, são dadas por [28]

$$R_{n,l}(r) = j_l\left(\frac{\beta_{n,l}r}{R}\right), \quad \text{eq. 9}$$

$$\varepsilon_{n,l} = \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m} \cdot \frac{1}{R^2},$$

sendo que, $j_l(x)$ é a função de Bessel esférica de ordem l e $\beta_{n,l}$ é a raiz de ordem n de $j_l(x)$ [29].

Com isso, já podemos perceber que os níveis de energia das estruturas em questão são quantizados e que as energias variam com R^{-2} , possibilitando controlar a separação entre os níveis através das dimensões da estrutura.

Os pontos quânticos têm a vantagem de terem níveis de energia estreitos e mais espaçados do que em materiais volumétricos (tipo “bulk”) o que garante, por exemplo, maior estabilidade térmica nas propriedades de transporte elétrico. Por outro lado, eles podem ter uma alta concentração de portadores, se comparados com átomos (num ponto quântico podemos confinar de 10^2 a 10^5 elétrons), portanto, os pontos quânticos possuem características tanto de átomos quanto de sólidos. As referências [2,3] discutem sobre as potenciais aplicações dos pontos quânticos.

3 – Materiais e Métodos

Este capítulo será dedicado a descrever a instrumentação e as técnicas usadas para fazer a preparação das amostras e a caracterização estrutural e morfológica dos pontos quânticos e filmes finos de CdTe crescidos sobre Si(111), que foram estudados neste trabalho.

Toda a etapa de crescimento das nanoestruturas estudadas foi feito no Laboratório de Epitaxia do departamento de Física da UFV. As medidas de difração de raios-X foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório nacional de Luz Síncrotron em Campinas e a caracterização morfológica foi feitas através de um convênio com o Departamento de Física da UFMG

3.1 – Linha XRD2 do LNLS

Na Figura 11, nós podemos ver um esquema da óptica e da aparelhagem usadas na linha XRD2 do LNLS.

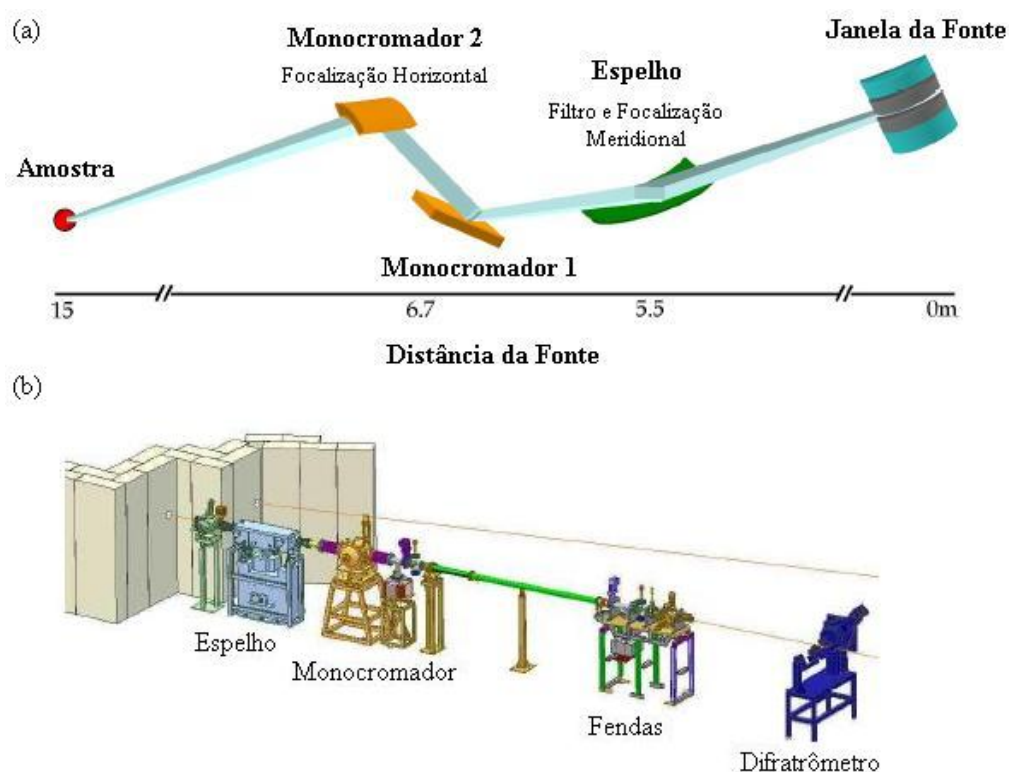


Figura 11: a) Ótica empregada na linha XRD2 do LNLS. b) Esquema da montagem experimental que compõe a linha XRD2 (compilado das referências [30] e [35]).

Nesta linha o feixe viaja por um caminho em vácuo para evitar a perda de intensidade devido à interação com o ar e ela pode operar com energias num intervalo de 4 a 12 keV que corresponde a comprimentos de onda que vão de 3 a 1 Å respectivamente. O espelho é de Silício coberto com Ouro e funciona como um filtro passa baixa removendo fótons de alta energia indesejáveis para as medidas e foca o feixe na direção vertical (meridionalmente). O monocromador sagital de cristal duplo é responsável por focar o feixe na direção horizontal. Esse monocromador é capaz de focar um feixe de 30 mm de largura por 1 mm de espessura num feixe monocromático de 1x1 mm² num ponto a 7,94 m. Em seguida, o feixe ainda passa por um conjunto de fendas que permite controlar a largura vertical e horizontal do feixe antes dele atingir a amostra. No final da linha temos um difratômetro de seis círculos da marca HUBBER que pode ser visto na Figura 12.



Figura 12: Foto do difratômetro da marca Hubber que compõe a linha XRD2 do LNS (extraído da referência [30]).

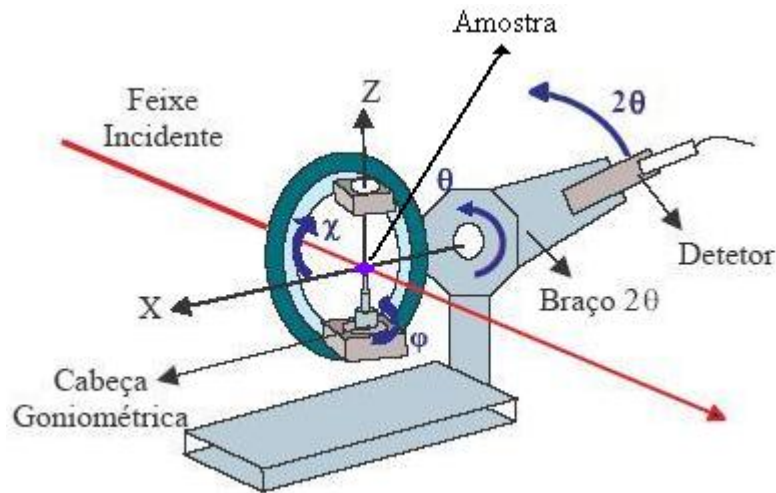


Figura 13: Esquema do difratômetro usado na linha XRD2, mostrando os principais componentes e graus de liberdade da amostra (extraído da referência [30]).

Pela Figura 13, nós podemos ver os três graus de liberdade da amostra (θ , χ e φ) e um grau de liberdade (2θ) do braço 2θ que é independente de θ . Também podemos acrescentar um difratômetro menor com liberdade θ' e $2\theta'$ no braço 2θ , conseguindo assim varrer em seis círculos, mas nós não tivemos necessidade de usar esse segundo difratômetro

Nessa montagem, a amostra é fixada na cabeça goniométrica e alinhada de modo que fique exatamente no centro do goniômetro, enquanto ela é iluminada pelo feixe de raios-X, deste modo, é possível varrer a amostra sobre os graus de liberdade θ , χ e φ , enquanto a mesma região da amostra continua sendo iluminada.

Todo o processo de varredura e aquisição de dados é controlado por computador, o que permite a aquisição rápida e a visualização em tempo real dos dados.

3.2 – Técnicas Experimentais Baseadas Em Difração De Raios-X

Considere uma onda plana com comprimento de onda λ propagando-se num meio com índice de refração n que incide sobre uma interface plana entre dois meios com índices de refração diferentes (n e n'), sobre um ângulo α_i (Figura 14). Nessa situação, é possível observar que uma parte da onda é refletida na interface sob um ângulo α_f igual ao ângulo de incidência e outra parte é refratada fazendo um ângulo α_r com o plano da interface, segundo a lei de Snell [31], mas dependendo dos valores de n , n' , λ e α_i podemos ter uma reflexão externa total, ou seja, sem onda refratada [32]. Também, a profundidade de penetração dessa onda no material depende fortemente desses mesmos parâmetros (n_i , n' , λ e α_i) [32].

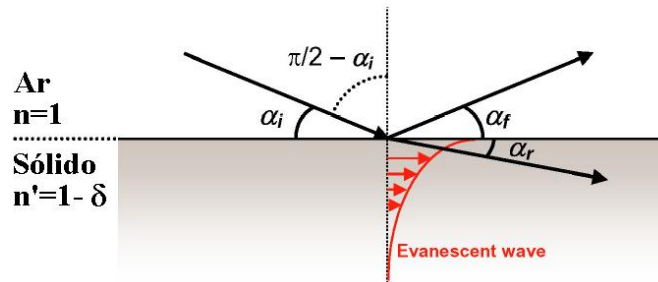


Figura 14: Representação da lei de Snell's para refração e reflexão de raios-X num sólido (extraído da referência [35]).

Se considerarmos que nada vai absorver a onda, o índice de refração deste meio será dado por

$$n = 1 - \lambda^2 \frac{\bar{\rho}_e r_e}{2\pi} \equiv 1 - \delta . \quad \text{eq. 10}$$

Nessa equação, $\bar{\rho}_e$ é a densidade média de elétrons do material e r_e ($r_e = e^2 / mc^2 \approx 2,82 \times 10^{-5}$) é o raio clássico do elétron e δ é conhecida como a constante de correção de dispersão que normalmente é da ordem de 10^{-5} para a maioria dos materiais, desde que estejamos usando λ da ordem de 1 \AA [32, 33].

A reflexão externa total passa a ocorrer quando a onda incidente, possui um ângulo crítico α_i ($\alpha_i = \alpha_c$) que faça α_r ser nulo, então, lançando mão da lei de Snell e considerando que a onda vem de um meio com índice de refração muito próximo de 1 (como o ar), nós temos que

$$(1)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_i\right) = (1 - \delta)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_r\right)$$

$$\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_c\right) = (1 - \delta)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$1 - \delta = \cos(\alpha_c) \quad , \quad \text{eq. 11}$$

$$1 - \delta = 1 - \frac{\alpha_c^2}{2} + O(\alpha_c)$$

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad \text{eq. 12}$$

onde α_c é aproximadamente $0,5^\circ$ para a maioria dos materiais (usando $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$) [32].

Se considerarmos que x é a direção ao longo da interface e z é a direção normal à interface, a onda de raio-X refratada que se propaga através da superfície da amostra é dada por

$$\vec{E} = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = E_0 e^{i\vec{k} \cdot (x \cos \alpha_r + z \text{sen} \alpha_r)} \quad \text{eq. 13}$$

Através da Lei de Snell, temos que

$$(1 - \delta) \cos(\alpha_r) = \cos(\alpha_i).$$

E usando o resultado da eq. 11, temos

$$\cos(\alpha_c) \cos(\alpha_r) = \cos(\alpha_i)$$

$$\cos(\alpha_r) = \frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(\alpha_c)} \quad \text{eq. 14}$$

Usando a identidade

$$\text{sen}^2(x) = 1 - \cos^2(x) \quad \text{eq. 15}$$

e a eq. 14 podemos derivar o seguinte resultado

$$\text{sen}(\alpha_r) = \sqrt{1 - \left[\frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(\alpha_c)}\right]^2} = i \sqrt{\left[\frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(\alpha_c)}\right]^2 - 1} \quad \text{eq. 16}$$

Com isso, podemos obter o módulo do campo elétrico dentro do material substituindo o resultado eq. 16 na eq. 13. Assim, temos que,

$$|\vec{E}| = E_0 e^{-k \left\{ \left[\frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(\alpha_c)} \right]^2 - 1 \right\}^{1/2} z} e^{ik \left[\frac{\cos(\alpha_i)}{\cos(\alpha_c)} \right] x} \quad \text{eq. 17}$$

Analisando a última equação (eq. 17), podemos notar que ela descreve uma onda que se propaga na direção x, ou seja, paralelamente a superfície da amostra e uma exponencial decrescente ao longo da direção z, ou seja, a intensidade diminui de forma relativamente rápida à medida que penetramos na amostra, implicando numa pequena profundidade de penetração (l) no material, que é dada por [32]

$$l = \frac{\lambda}{2\pi(2\delta - \text{sen}^2\alpha_i)^{1/2}} \quad \text{eq. 18}$$

que corresponde a cerca de 50 Å para a maioria dos materiais (usando $\lambda \approx 1,5$ Å).

Já quando o ângulo de incidência é maior que ângulo crítico, observamos uma maior penetração no material, da ordem de microns [32].

A existência de um ângulo crítico de incidência que dita o que vai ocorrer com a onda quando ela atingir a superfície da amostra (principalmente no que diz respeito à penetração), justifica a divisão do fenômeno de difração de raios-X em dois casos principais de acordo com o valor do ângulo de incidência θ_i . O primeiro é quando estamos incidindo o feixe de raios-X sob ângulos maiores que o ângulo crítico e outro quando estamos incidindo o feixe sob ângulos menores ou iguais ao ângulo crítico.

A difração de um feixe de raios-X incidido sobre um ângulo maior do que o ângulo crítico é também chamada de difração co-planar, enquanto que a difração de feixe incidido à ângulos aproximadamente iguais ao ângulo crítico é conhecida pela sigla em inglês GID (“Grazing Incidence Diffraction” – Difração por Incidência Rasante).

Em se tratando de difração de raios-X, as configurações experimentais usadas são comumente chamadas de geometrias e com cada geometria podemos realizar medidas de diferentes formas de acordo com as informações que precisamos obter. Cada uma

dessas diferentes formas de se medir numa determinada geometria é chamada de varredura.

A seguir discutiremos um pouco sobre as montagens e as técnicas de espectroscopia baseadas nos dois tipos de difração citados anteriormente.

3.2.1 – Técnicas baseadas em difração de feixe incidente sob ângulo maior que o ângulo crítico.

As técnicas baseadas na difração de um feixe de raios-X que incide sobre a amostra sob um ângulo maior que o ângulo crítico ou também conhecidas por técnicas espaciais, usam geometrias parecidas com as do esquema da Figura 15a.

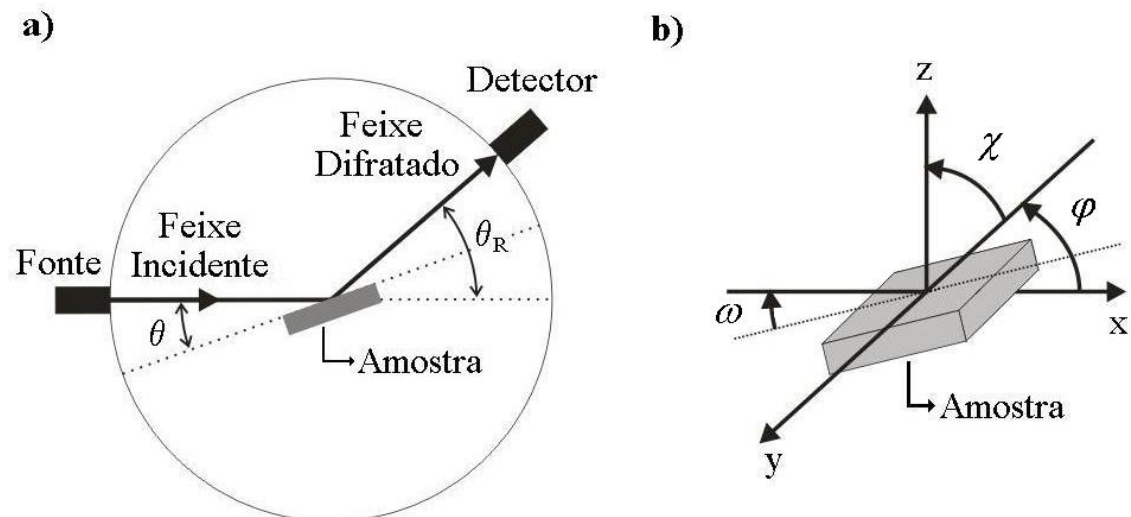


Figura 15: a) Configuração básica usada em técnicas baseadas em difração espacial. b) Graus de liberdade que a amostra deve ter.

Nessas montagens, a saída da fonte de raios-X e o detector, normalmente, estão dispostos sobre um círculo com a amostra no centro, pois essa configuração facilita a construção do goniômetro, mas pode haver exceções. Na maioria das vezes a fonte de raios-X é fixa enquanto o detector pode ser transladado sobre o círculo mostrado no esquema, de forma que ele possa varrer a maior parte do círculo possível e a amostra também deve ter pelo menos os graus de liberdade mostrados na Figura 15b.

Essas medidas, nos dão informações a cerca de planos profundos da amostra, ou seja, de planos que estão abaixo e paralelos ao plano da superfície da amostra, pois

essas geometrias permitem que o feixe penetre profundamente no material (na ordem de μm). Com essas medidas, podemos estudar, por exemplo, a qualidade cristalina, orientação cristalina e tensões acumuladas nos filmes depositados.

A seguir, será descrito o tipo mais comum de varredura especular e que foi usado neste trabalho que são as varreduras $\theta - 2\theta$.

3.2.1.i – Varreduras $\theta - 2\theta$

Neste tipo de varredura, nós medimos o feixe que está sendo difratado (se existir feixe difratado nessa direção) sob um ângulo igual ao ângulo de incidência ($\theta = \theta_R$). Se considerarmos a montagem da Figura 16a, uma varredura $\theta - 2\theta$ corresponde a incidirmos o feixe sob um ângulo θ e posicionamos o detector num ângulo θ_R igual a 2θ e fazemos uma varredura sempre incrementando θ_R pelo dobro do incremento em θ . Essas varreduras são chamadas de varreduras $\theta - 2\theta$ simétricas.

As varreduras $\theta - 2\theta$ simétricas são ao longo do vetor espalhamento \vec{q} e com elas, nós “passeamos” pelos planos paralelos ao plano da superfície da amostra, o que corresponde a uma varredura linear no espaço recíproco (Figura 16b).

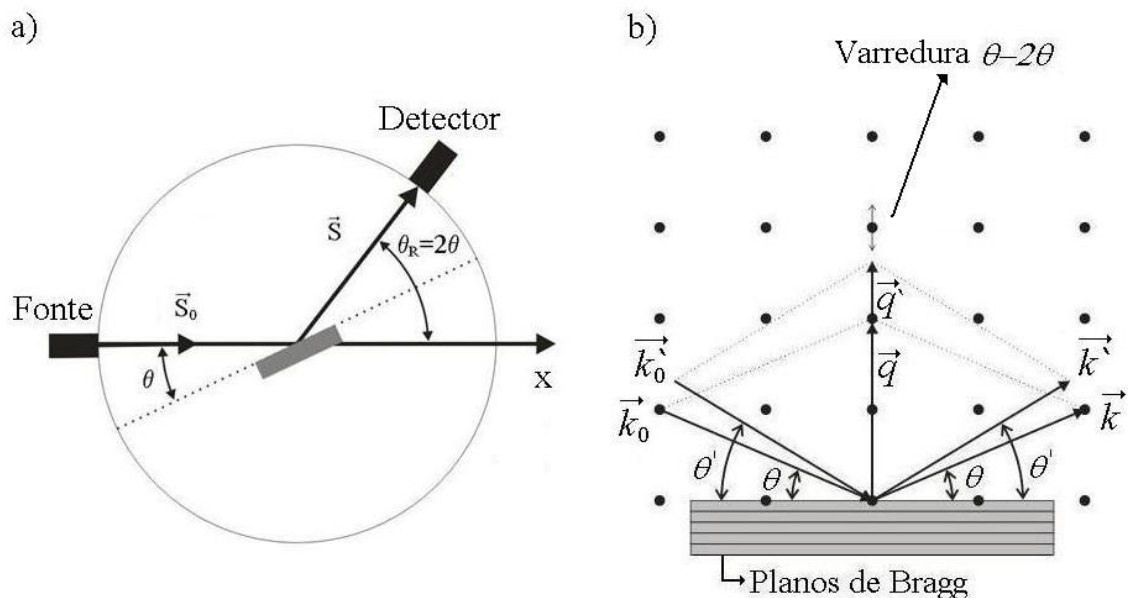


Figura 16: a) Configuração básica usada em varreduras $\theta - 2\theta$. b) Diagrama onde podemos ver como o espaço recíproco é varrido numa varredura $\theta - 2\theta$.

Podemos ver que no exemplo da Figura 16 o ângulo θ coincide com o ângulo ω (lembre da Figura 15b), mas nós também podemos fazer varreduras $\theta-2\theta$ onde o ângulo ω é diferente de $2\theta/2$, mas continuamos a varrer, variando o ângulo 2θ do dobro da variação feita em ω . Essas varreduras são chamadas de varreduras $\theta-2\theta$ assimétricas e com elas nós obtemos informações a respeito dos planos que estão inclinados em relação à superfície. Devemos lembrar que neste trabalho só utilizamos varreduras simétricas.

Observe que com um feixe monocromático o maior valor de q que podemos atingir é $2k$, e portanto, numa varredura $\theta-2\theta$ simétrica, nós só poderemos ver os pontos do espaço recíproco que estiverem sobre um segmento de reta de comprimento $2k$ perpendicular à superfície da amostra.

Como já foi discutido, toda vez que o vetor \vec{q} for igual a um vetor da rede recíproca, ou seja, toda vez que a ponta da seta que o representa tocar um ponto da rede recíproca, será observada a formação de um feixe difratado (condição de Laue para difração). Fazendo um gráfico, que é conhecido por difratograma, onde o eixo x corresponde ao ângulo 2θ e o eixo y à intensidade do feixe difratado, nós veremos a formação de picos bem definidos em alguns valores de 2θ . Cada pico é referente à difração por um conjunto de planos com a mesma distância d entre si (família de planos), sendo que d pode ser relacionado com 2θ , pois de acordo com as condições de difração de Laue, temos:

$$|\vec{G}_{hkl}| = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad \text{eq. 19}$$

e

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad \text{eq. 20}$$

ou para o caso simplificado de uma rede cúbica

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{eq. 21}$$

e assim, conhecendo o valor d_{hkl} , podemos saber o valor do parâmetro de rede do material.

Como as varreduras $\theta-2\theta$ (especulares) “enxergam” apenas os planos paralelos à superfície da amostra, a presença de picos relativos a uma mesma família de planos nos diz que a amostra é monocristalina e a coordenada 2θ do centro deste pico diz qual família de planos está paralela à superfície da amostra.

Normalmente uma medida $\theta-2\theta$ convencional pode mostrar desvios pequenos na coordenada 2θ do centro do pico em relação ao valor previsto teoricamente, indicando uma alteração no parâmetro de rede. Isso significa que o material pode estar sendo comprimido (ou estendido) por algum motivo, o que causa modificação em seu parâmetro de rede. Conhecendo a distância interplanar, que pode ser obtida através da coordenada do centro do pico e os índices (hkl), o cálculo pelo qual podemos estimar o desvio no parâmetro de rede torna-se trivial. É comum observar esses desvios no parâmetro de rede em camadas epitaxiais devido a deformações introduzidas pela presença do substrato.

Para fazer as medidas $\theta-2\theta$ nós usamos o difratômetro como ele está sendo mostrado na Figura 13 e em seguida, nós colocamos as amostras na cabeça goniométrica e alinhamos o equipamento de modo que a amostra fique no centro do anel. Depois da amostra devidamente montada e alinhada, nós movemos o goniômetro que movimenta braço 2θ , onde está acoplado o detector, numa velocidade duas vezes maior do que movemos o goniômetro que controla a varredura no ângulo θ enquanto registramos a leitura do detector. Lembrando que a direção do movimento em θ e em 2θ estão mostradas na Figura 13.

As medidas $\theta-2\theta$ especulares são sensíveis a variações no parâmetro de rede nas direções perpendiculares à superfície da amostra, enquanto que as variações na direção paralela à superfície podem ser vistas por varreduras $\theta-2\theta$ GID que serão discutidas mais à frente.

Também podemos obter informações numéricas a respeito do tamanho médio dos cristais que estão espalhando. Para facilitar o trabalho, é melhor usar unidades de transferência de momento (q) ao invés de 2θ nos difratogramas, pois isso simplifica a

obtenção de informações numéricas relativas ao tamanho dos cristais espalhadores (D) a partir da largura dos picos. Neste caso, temos que o D está relacionado com a largura a meia altura do pico medida em q ($\varepsilon_{1/2q}$) pela fórmula [34]:

$$D \cong \frac{2\pi}{\varepsilon_{1/2q}}. \quad \text{eq. 22}$$

3.2.2 – Técnicas GID

A geometria básica usada em varreduras GID está mostrada na Figura 17a.

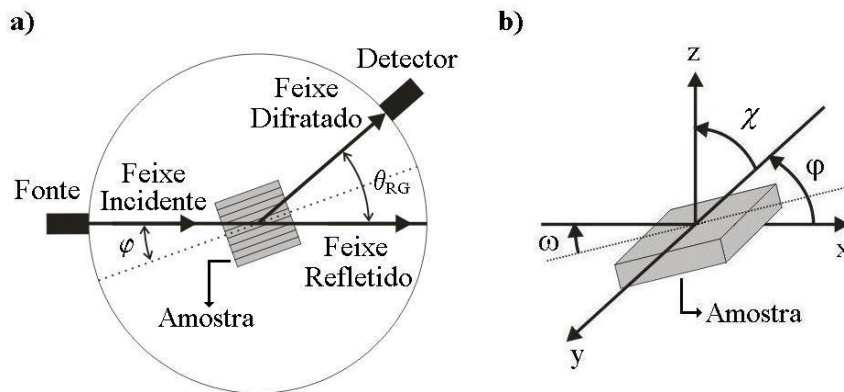


Figura 17: a) Esquema básico de uma montagem em varreduras GID. b) Graus de liberdade da amostra.

Nessas medidas, o cristal é irradiado por um feixe de rasante, com ângulo de incidência menor que o ângulo crítico. Sob essas circunstâncias, a penetração dos raios-X na amostra é pequena e a maior parte do feixe incidente é refletida especularmente na superfície. A pequena parte da radiação que penetra é difratada por planos perpendiculares ao plano da superfície da amostra (veja a Figura 18), portanto, o feixe difratado trás informações principalmente sobre a estrutura da superfície.

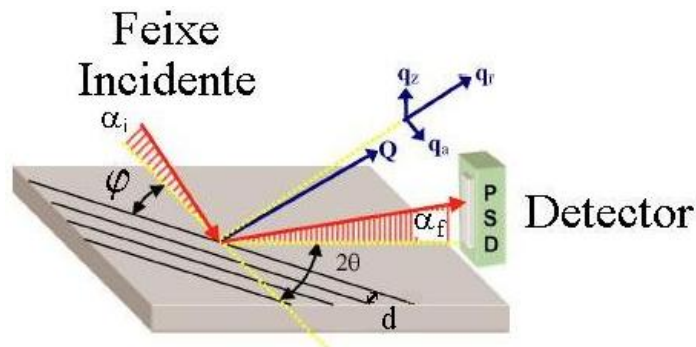


Figura 18: Geometria de uma varredura GID (extraído da referência [35]).

Em varreduras GID o feixe refletido na superfície da amostra não participa da difração, portanto ele não contribui para a obtenção de informações, com isso grande percentual da radiação que incidimos na amostra é perdido, tornando necessário o uso de fontes muito intensas para tornar possível a obtenção de um feixe difratado intenso o suficiente para ser detectado. Na maioria dos casos, esses experimentos, são possíveis apenas com o uso de fontes Síncrotrons. No nosso caso nós usamos a fonte síncrotron do LNLS.

Para entender melhor as diferentes varreduras que podem ser feitas nessa geometria, costumamos decompor o vetor \vec{q} num sistema de coordenadas relativo (radial-angular) como pode ser visto na Figura 18. Com varreduras ao longo de \vec{q}_a , ou seja, deixando o detector fixo (2θ fixo) e variando o ângulo φ , podemos obter informações a cerca do tamanho e forma de uma região com certo parâmetro de rede. Posicionando o detector num ângulo $2\theta = 2\varphi$ e variando φ de um valor $\Delta\varphi$ e 2θ de $2\Delta\varphi$ ao mesmo tempo, faremos uma varredura ao longo de \vec{q}_r , que são o análogo em GID às varreduras $\theta - 2\theta$ nas técnicas especulares, enquanto que com varreduras ao longo de \vec{q}_z , nós podemos analisar a estrutura cristalina do material.

3.2.2.i – Varreduras $\theta - 2\theta$

As varreduras $\theta - 2\theta$ GID são varreduras ao longo de \vec{q}_r . Elas podem ser entendidas como sendo as varreduras $\theta - 2\theta$ descritas no item anterior (especulares), mas com os feixes incidente e refletido praticamente contidos no plano da amostra. Nessas medidas nós usamos a difração das ondas evanescentes para medir os planos perpendiculares aos planos da superfície.

Para fazer essas medidas, nós movemos a cabeça goniométrica do difratômetro mostrado na Figura 13 de modo que ela fique na direção do eixo x (amostra fica na vertical) e fazemos com que o feixe incida sobre a superfície da amostra sob um ângulo de aproximadamente $0,7^\circ$ e em seguida, nós fazemos uma varredura sempre alterando o ângulo 2θ do dobro do ângulo φ mostrados no esquema da Figura 13, como se estivéssemos fazendo uma varredura $\theta - 2\theta$ até acharmos o ângulo referente ao pico $[2\bar{2}0]$ do Si que será usado como referência para o alinhamento da amostra. Depois da

amostra devidamente alinhada nós fazemos a varredura para tentar achar os planos da camada.

Essas medidas nos dão informações a respeito do parâmetro de rede da amostra na direção perpendicular ao plano da superfície e da orientação cristalina do material e do tamanho dos grãos espalhadores.

3.2.2.ii – Varreduras φ

Essas varreduras são na direção de \vec{q}_a (veja a Figura 18), ou seja, uma varredura transversal no espaço recíproco como as “Rocking Curves” na geometria especular.

Para fazer esta medida, usamos uma configuração parecida com a mostrada na Figura 13. O feixe é incidido sob um ângulo de aproximadamente $0,7^\circ$, depois nós fazemos uma varredura $\theta - 2\theta$ GID para achar o pico $[2\bar{2}0]$ do CdTe e em seguida é feita a varredura em φ com o detector fixo em 2θ (do pico $[2\bar{2}0]$ do CdTe), assim nós veremos todos os planos da camada cuja distância interplanar é $6,482/\sqrt{8}$.

3.3 – Microscopia De Força Atômica

Dentre as técnicas de microscopia baseadas em varreduras por pontas de prova (SPM – “Scanning Probe Microscopic”) [36], a microscopia de força atômica (AFM – “Atomic Force Microscopic”) [37] é uma das mais usadas para o estudo da morfologia de superfícies.

A microscopia de força atômica foi criada em 1986 por Binnig, Quate e Gerber, quando eles criaram um novo tipo de microscópio (o AFM) que incorporava características do microscópio de varredura de tunelamento (STM – “Scanning Tunneling Microscopic”) [38] e do perfilômetro [36]. A AFM é uma das poucas técnicas, capazes de investigar superfícies fornecendo imagens em escala nanométrica e em três dimensões no espaço real.

Nesse tipo de microscopia usamos uma ponta muito fina, presa à extremidade de um suporte em balanço para varrer a superfície da amostra, colhendo informações ponto a ponto acerca das forças de interação entre as duas (veja a Figura 19). A força F que a amostra exerce sobre a ponta causa uma deflexão Δz no suporte. Medindo Δz , nós podemos relacioná-lo com a força F de forma muito simples através da lei de Hooke.

$$F = C\Delta z \quad \text{eq. 23}$$

onde C é a constante elástica do suporte.

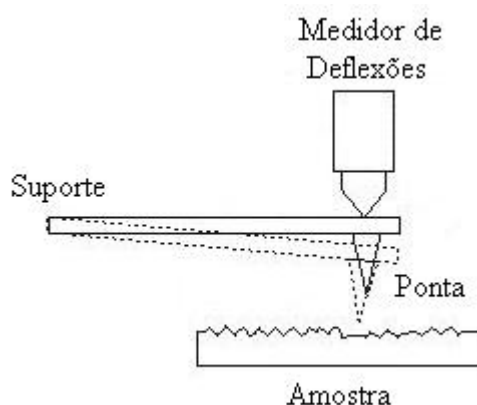


Figura 19: Esquema que representa a base do funcionamento de um microscópio de força atômica.

Basicamente os componentes de um AFM são: a sonda (ponta + suporte), o scanner, um sistema para detectar a deflexão do suporte, um circuito eletrônico de realimentação e um computador/software para controlar o sistema, que estão ilustrados na Figura 20.

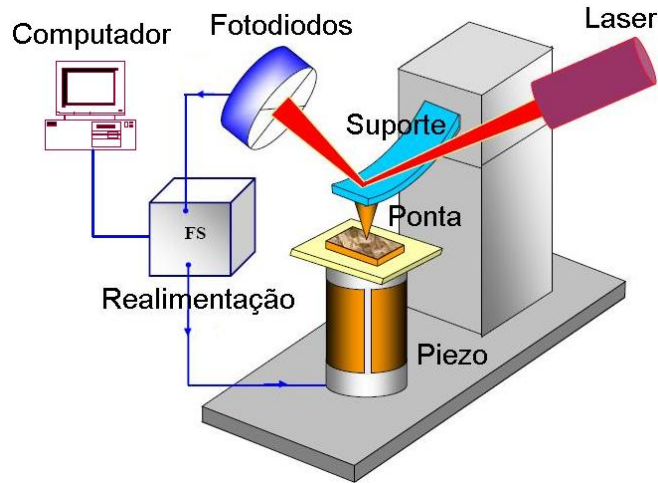


Figura 20: Esquema que ilustra os principais componentes de um microscópio de Força Atômica (extraído da referência [38]).

A sonda deve ter ângulo de curvatura pequeno e raio de curvatura grande, em geral, quanto menor o ângulo, maior será a quantidade de detalhes da superfície que conseguiremos observar e o raio de curvatura, está relacionado com a resolução vertical do microscópio, pois teoricamente com pontas mais compridas é possível medir depressões mais profundas.

Podemos construir a sonda com diversos tipos de materiais e formatos, sendo que as mais comuns têm forma piramidal, cônica ou alguma das anteriores com estruturas menores afixadas em sua extremidade (Figura 21). Atualmente conseguimos pontas muito finas fixando nanotubos de carbono em suas extremidades [39].

O tipo de força que estamos medindo, o ambiente no qual a medida está sendo realizada e o material que está sendo caracterizado, determinam qual o melhor formato e material para construir a ponta. Também é importante que a ponta sofra pouca variação em suas propriedades durante a medida, sejam essas propriedades, físicas ou químicas.

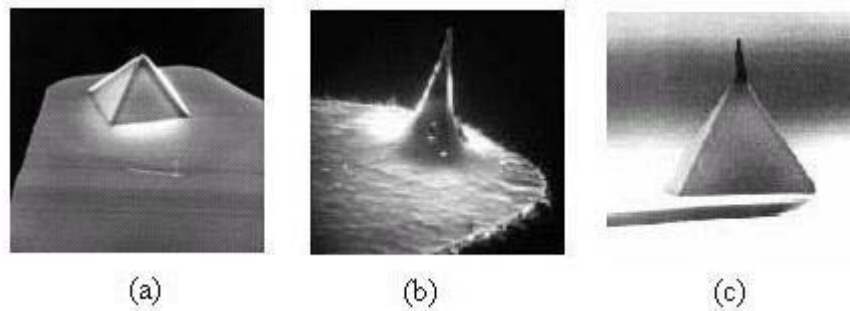


Figura 21: Modelos mais comuns de pontas usadas em AFM. a) Ponta no formato piramidal. b) Ponta cônica. c) Ponta piramidal com estrutura mais fina em sua extremidade.

O suporte da ponta, que chamaremos simplesmente de suporte, é o componente mais importante do microscópio, podendo ter forma de V ou de uma haste, em geral, retangular (Figura 22). Têm dimensões na ordem de μm e possuem duas características importantes, que são a constante de mola e a frequência de ressonância. Essas duas características têm que ser muito bem equilibrados na hora da construção do suporte, pois quanto menor a constante de mola, maior será a deflexão quando submetido a uma determinada força, logo mais fácil será a detecção, porém se ele tiver uma frequência de ressonância muito baixa ele será muito sensível ao ruído causado por vibrações mecânicas, prejudicando a medida. Valores típicos da constante de mola e da frequência de ressonância dos suportes convencionais estão entre $0,1 - 1 \text{ Nm}^{-1}$ e $10 - 400 \text{ kHz}$ respectivamente.

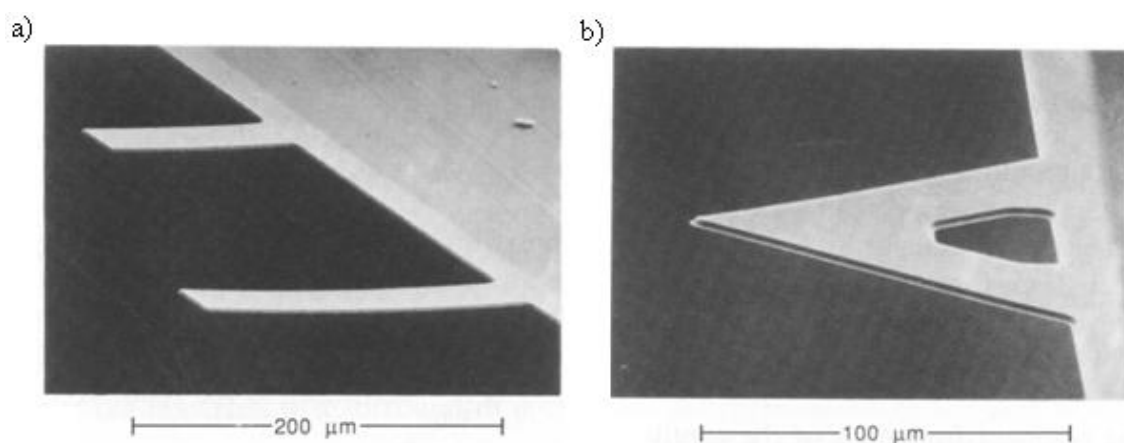


Figura 22: Modelos mais comuns de suporte. a) Suporte em forma de barra. b) Suporte em forma de V.

O suporte é preso numa estrutura maior chamada “chip”, principalmente para facilitar seu manuseio (Figura 23).

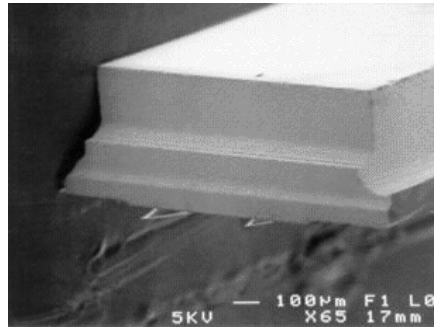


Figura 23: “Chip” com dois suportes presos a ele.

Em alguns AFM’s, a amostra permanece fixa enquanto a ponta se move varrendo sua superfície, mas em outros pode ocorrer o contrário, ou seja, a ponta permanece fixa e a amostra se move, ou ainda podemos ter modelos com os dois sendo movimentados ao mesmo tempo. Isso é apenas uma questão de opção do fabricante, mas em ambos os casos, nós precisamos de um (ou dois) sistema de movimentação para mover a ponta e/ou a amostra. Esse sistema é o scanner, que pode ser construído de diferentes maneiras (arquiteturas) e, normalmente, é baseado em materiais piezoelétricos [7].

Temos scanners na arquitetura tripé onde três barras piezoelétricas perpendiculares entre si formam um tripé (veja a Figura 24), aplicando diferenças de potenciais independentes em cada barra, podemos fazer uma movimentação controlada do ponto em que elas se unem. Outra arquitetura muito comum para os scanners usa um tubo piezoelétrico envolto por um eletrodo seccionado em quatro partes com áreas iguais e paralelas ao eixo do tubo e um outro eletrodo envolvendo toda a parte interna do tubo (veja figura). A movimentação ocorre quando aplicamos uma diferença de potencial entre uma das secções do eletrodo externo e o eletrodo interno causando deflexões no tubo.

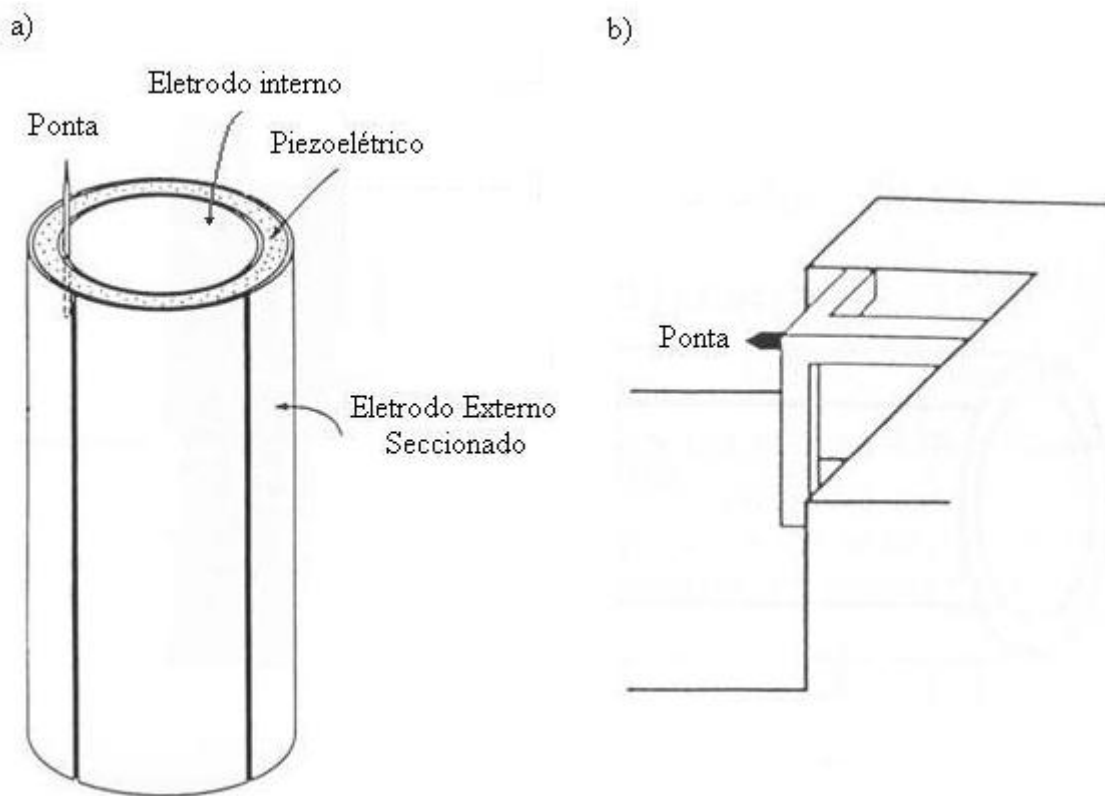


Figura 24: Arquiteturas de scanners. a) Esquema de um scanner em arquitetura tubo. b) Esquema de um scanner em arquitetura tripé.

Quanto a forma de detectar a deflexão do suporte, é importante que ela não influencie na medida, seja de alta sensibilidade e fácil de ser implementada. Já foram desenvolvidas várias formas de realizar essas medidas, como exemplo, podemos usar o suporte como uma das placas de um capacitor de placas paralelas e medir a deflexão através de uma mudança na capacitância. Também podemos aplicar uma diferença de potencial entre o suporte e uma haste fixa acima dele, de modo que ocorra transferência de elétrons por tunelamento entre os dois. Nesse método, Δz está relacionado com a corrente de tunelamento entre o suporte e a haste que varia sensivelmente de acordo com que a distância entre os dois varia, mas, normalmente, as oscilações do suporte são medidas usando-se a superfície dele para refletir um feixe de laser que é detectado por um conjunto de diodos fotosensíveis (veja a Figura 25a). Mudanças na direção do laser refletido provocam mudanças no sinal gerado pelos diodos que são relacionadas com as deflexões do suporte. Com sistemas desse tipo, podemos medir facilmente

deslocamentos da ordem de picômetros. Sob condições especiais, já foram medidas forças menores que 10^{-18} N [38].

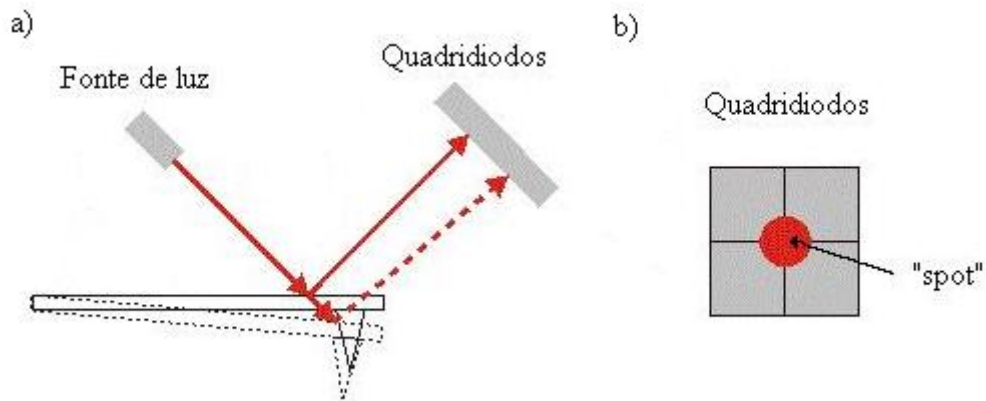


Figura 25: a) Esquema de um sistema de detecção de deflexões do suporte. b) Detector fotossensível tipo quadridiodo.

Os detectores normalmente são do tipo quadridiodo que, como o próprio nome diz, consistem de quatro fotodiodos dispostos como no esquema da Figura 25b. Se o feixe de luz estimular a mesma área em cada diodo, os quatro emitirão o mesmo sinal, se o feixe mudar de posição os sinais dos diodos mudam e podem ser relacionados com as deflexões do suporte.

O sistema de realimentação é um circuito eletrônico que controla os scanners com base no sinal enviado pelo detector de deflexões. Seu funcionamento pode variar dependendo da engenharia do microscópio ou do modo que estamos operando.

O software de controle do microscópio deve ter uma interface amigável com o usuário, permitir a visualização e modificações dos parâmetros da medida em tempo real. Também é interessante que ele tenha recursos que possibilitem o tratamento das imagens, filtros, FFT, entre outros [40].

As forças de interação entre a ponta e a amostra são principalmente de natureza eletromagnética como as forças Coulombianas, de van der Waals, ou de tensão superficial, entre outras. O Gráfico 1 mostra a força entre a amostra e a ponta em função da distância entre as duas.

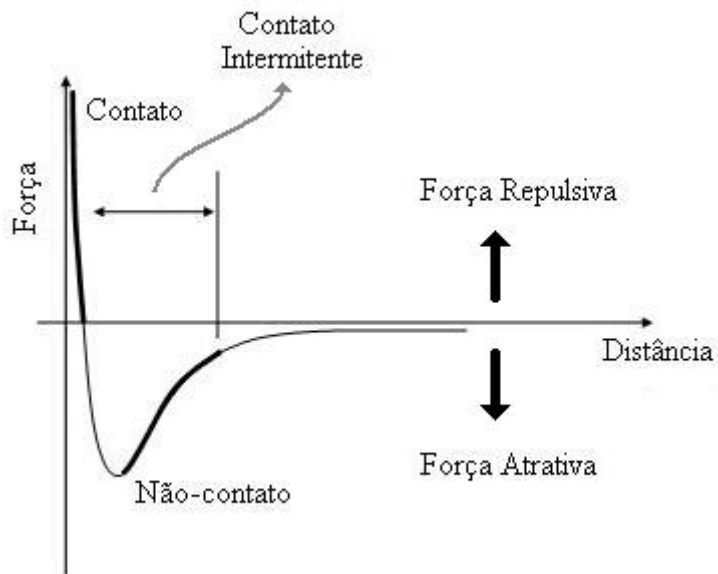


Gráfico 1: Dependência da força de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre as duas.

Podemos ver que existe uma região atrativa e uma repulsiva. Em geral, a força de van der Waals domina na região onde a força é atrativa e nas regiões onde a força é repulsiva, predomina a força de repulsão entre as camadas eletrônicas mais internas dos átomos da ponta e da amostra. As forças magnéticas são importantes quando medimos amostras magnéticas usando pontas sensíveis a essas forças.

Quando medimos com a ponta sob ação das forças repulsivas, nós dizemos que estamos trabalhando no modo contato, mas se estivermos trabalhando com a ponta na região de forças atrativas, nós estaremos trabalhando no modo não contato e se pusermos a ponta a oscilar entre as duas regiões, o modo será o de contato intermitente.

O modo contato é o mais comum e fácil de entender, enquanto o modo de contato intermitente é mais importante para esse trabalho, portanto, os dois serão mais bem discutidos.

No modo contato, inicialmente a ponta é pressionada sobre a amostra com uma força na direção z (F_z) provocando uma deflexão no suporte que é medida. Conforme varremos o plano da amostra, a deflexão do suporte varia com a topografia da superfície mudando o sinal gerado pelo sistema de detecção de deflexões. Nesse caso, o sistema de realimentação, atua, controlando a coordenada z do scanner de forma a manter a

deflexão do suporte constante e a imagem é gerada com base na tensão que o circuito de realimentação tem que aplicar nos piezoelétricos para que isso ocorra.

Durante as varreduras no modo contato, a ponta é arrastada sobre a amostra, por isso, surgem também forças laterais atuando na ponta, como por exemplo, a força de atrito, provocando outros tipos de deflexões no suporte, que também podem ser medidas. Essas forças laterais também podem ser mapeadas podendo fornecer informações importantes, mas por outro lado, elas podem causar danos indesejáveis à superfície.

O modo contato é um dos modos de operação mais fáceis de ser implementado, mas se torna inviável para ser usado em amostras muito sensíveis a danos mecânicos. Para se esquivar desse problema, também podemos fazer medidas com o AFM num modo de operação no qual a ponta não fique, ou não fique sempre em contato com a superfície, como no caso do modo de contato intermitente.

Quando queremos operar no modo contato intermitente, o suporte é posto a vibrar numa frequência próxima à sua frequência de ressonância, enquanto varremos a amostra. Com o suporte vibrando, aproximamos a ponta até que ela comence a fazer contato intermitente na superfície. Mudanças na amplitude, na fase ou na frequência das oscilações, podem nos dar alguma informação.

Fazendo com que o sistema de realimentação mantenha constante a amplitude das oscilações, podemos obter boas informações sobre a topografia da superfície. Podemos também medir as mudanças na fase das oscilações, essas medidas são muito sensíveis a mudanças abruptas no relevo sendo muito boas para enxergar bordas.

Varreduras no modo contato intermitente minimizam as forças laterais que a ponta exerce sobre a amostra, sendo uma grande vantagem quando estamos caracterizando amostras com estruturas fracamente aderidas a superfície.

A resolução lateral de um AFM é definida por sua ponta, mais precisamente pela espessura dela, enquanto que a resolução vertical está relacionada com as deflexões do suporte e do sistema de detecção dessas. Em geral temos resolução na faixa de $10\ \mu\text{m}$ até $0,1\ \text{nm}$.

A técnica AFM, permite a obtenção de imagens em escala nanométrica no espaço real, exige pouca preparação da amostra, pode medir amostras sólidas, condutoras, isolantes, semicondutoras ou magnéticas, não exigindo recobrimento da superfície, além de poder ser usada para estudar amostras biológicas [41,42]. Pode operar imerso em líquidos, no ar, sob vácuo, ou atmosfera controlada. Com os avanços tecnológicos, estão sendo construídos AFM's bem pequenos que podem ser facilmente montados em câmaras de ultra alto vácuo, dentro de criostatos ou acoplados a eletroímãs.

Por outro lado, a técnica tem velocidade de aquisição de dados relativamente reduzida. As estruturas a serem medidas precisam estar aderidas a um substrato. A “janela” máxima de coleta de dados, ou seja, a área da superfície que é medida é limitada pela amplitude do scanner, que normalmente é pequena, o que exige que amostra seja bem homogênea possibilitando que a imagem de uma área pequena possa ser usada para descrever toda amostra.

Portanto, a AFM é uma técnica de caracterização de superfície muito poderosa e de extrema importância para a ciência moderna em geral, mas em alguns casos a técnica pode ser um pouco invasiva, problema que pode ser minimizado com a escolha do modo de operação mais adequado.

O microscópio usado neste trabalho é do modelo MultiMode® AFM da Digital Instruments (veja a Figura 26) operando em TappingMode® (modo de contato intermitente). Possui resolução vertical de 0,1 angstrom e resolução lateral de 1 nm. E permite varreduras de até 100 microns de tamanho. Nas medidas realizadas neste trabalho o tamanho da janela varrida foi de 3x3 μm e o fundo de escala para a altura está entre 10 e 70 nm.

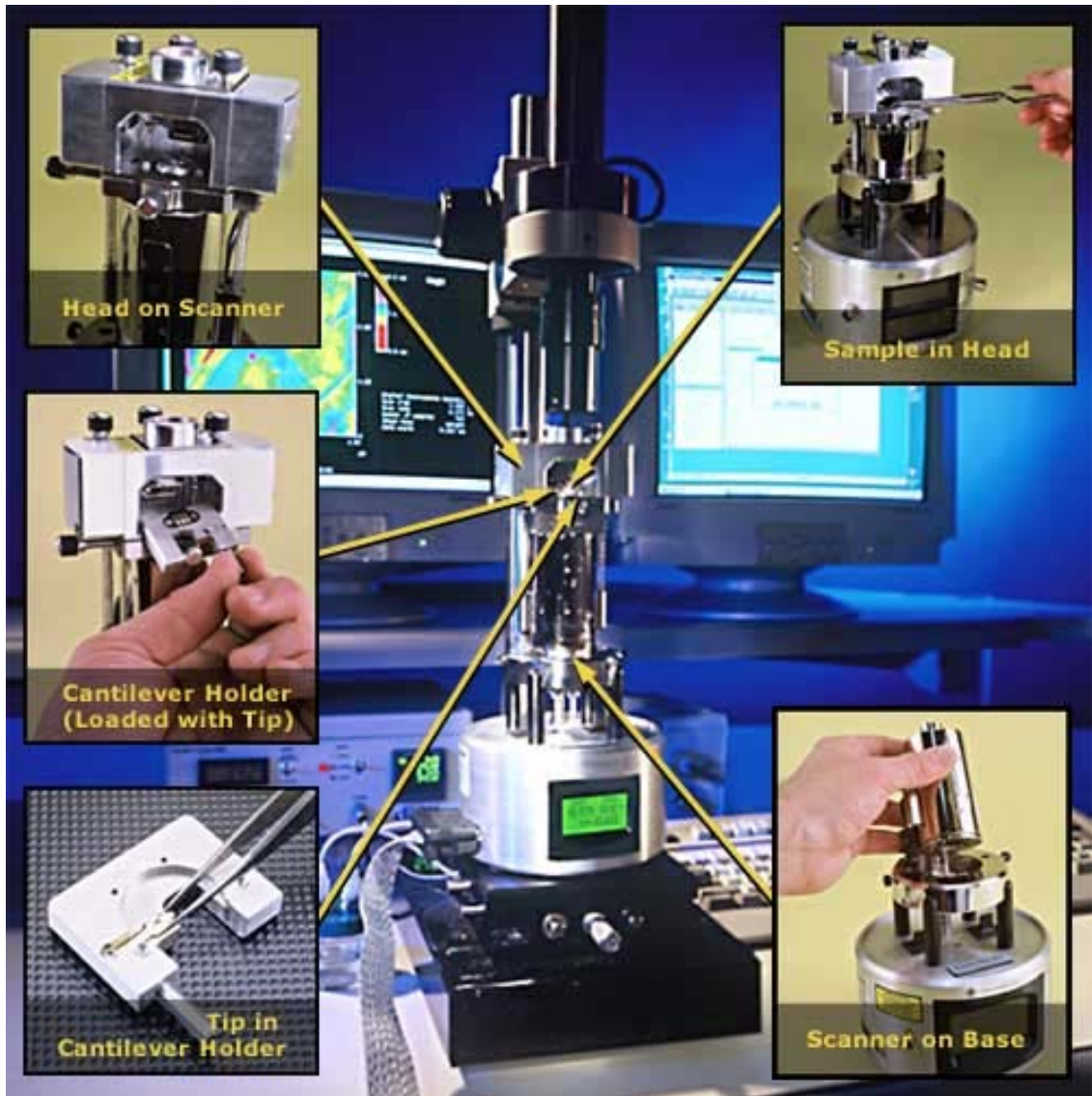


Figura 26: MultiMode® AFM da Digital Instruments.

3.4 – Preparação Das Amostras

As amostras estudadas neste trabalho consistiram de pontos quânticos isolados e camadas ultra-finas, não completamente coalescidas de CdTe crescidas sobre substratos de Silício, orientado na direção [111], utilizando a técnica HWE.

Neste item, nós descreveremos o método de crescimento e a preparação dos substratos usados neste trabalho.

3.4.1 – A técnica HWE

O crescimento pela técnica HWE (“Hot Wall Eptaxy” – Epitaxia de Paredes Quentes) [26], basicamente se processa pela condensação de um fluxo de vapor molecular na superfície de um substrato aquecido.

O feixe molecular é gerado pelo aquecimento de uma fonte única do material a ser depositado num forno (forno da fonte) (veja a Figura 27a), esse feixe atinge o substrato, que é aquecido por um segundo forno (forno do substrato), permitindo assim controlar separadamente as temperaturas do substrato e da fonte durante o crescimento. Entre a fonte e substrato há um tubo aquecido que tem como função conter e direcionar o fluxo molecular proveniente da fonte, ou seja, funciona como uma parede quente, lembrando que esse tubo precisa estar aquecido para evitar a condensação do vapor molecular em sua superfície.

O forno da fonte pode ser feito com o próprio tubo, nesse tipo de construção usa-se uma ampola de quartzo ou cerâmica envolvida por um aquecedor, que pode ser um fio, eficiente em gerar calor por efeito Joule, enrolado em torno dele (veja Figura 27a). De forma semelhante, nós podemos construir o forno do substrato, usando um outro tubo também envolvido por um aquecedor parecido com o aquecedor da fonte, mas é importante lembrar que os controles de temperatura dos fornos devem ser independentes.

É importante usar um obturador entre a fonte e o substrato para controlar o início e o fim do crescimento, permitir definir mais precisamente o tempo de crescimento, evitar que as impurezas que evaporam a temperaturas mais baixas cheguem ao substrato

e evitar que ocorra deposição antes do sistema estar nas condições desejadas, como por exemplo, antes das temperaturas estarem estabilizadas.

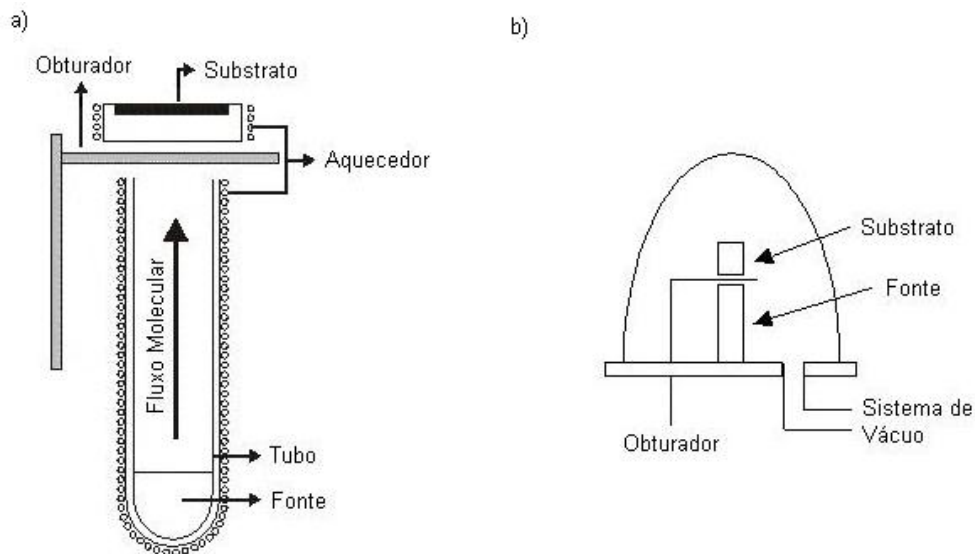


Figura 27: Esquema com os principais componentes de um sistema de crescimento HWE. a) Fornos. b) Câmara de crescimento.

A atmosfera na qual fazemos o crescimento deve ser tal que preserve as características do feixe molecular, garantindo um livre caminho médio para as partículas do feixe da ordem da distância entre a fonte e o substrato (normalmente cerca de 10^{-2} m) e reduza ao máximo a presença de gases residuais, ou seja, reduza ao máximo a presença de átomos estranhos no ambiente, evitando contaminações da camada. Normalmente os fornos HWE são montados em câmaras de vácuo sob pressões que podem variar de 10^{-3} a 10^{-7} torr, mas, em geral, quanto menor a pressão, melhor para o crescimento. A Figura 27b mostra um esquema de uma câmara de crescimento HWE.

A epitaxia de paredes quentes funciona bem para materiais que evaporam congruentemente, ou seja, se aquecemos uma fonte de um material composto de átomo AB o vapor produzido deve ser de moléculas de AB, ou pelo menos de vapor de átomos A e B separados, mas em quantidades que mantenham o equilíbrio estequiométrico. Normalmente o que define a congruência da evaporação é a pressão de vapor dos materiais, cujos valores podem ser encontradas na literatura [43,44]. Se a pressão de vapor dos materiais A e B forem próximas, um composto AB tende a evaporar congruentemente.

Portanto, devemos tomar o fato do HWE funcionar bem somente quando usamos materiais que evaporam congruentemente como uma deficiência da técnica, pois devido a isso ela não pode ser usada para qualquer material. Também devemos lembrar que o HWE não permite variar a concentração de dopantes durante o crescimento, pois é baseada na evaporação de uma fonte única, dificultando, por exemplo, o crescimento de heteroestruturas e estruturas com dopagem modulada [45]. A pureza da camada em geral é boa, mas não tanto quanto às crescidas por epitaxia de feixe molecular, por exemplo [14].

Por outro lado, o HWE é uma técnica relativamente fácil de ser implementada, barata e eficiente para se realizar o crescimento epitaxial [46], possibilitando o crescimento de filmes e nanoestruturas de boa qualidade e em tempo curto. Dessa forma, ela se torna um meio bastante viável para a indústria e laboratórios de pesquisa produzir dispositivos semicondutores, e/ou amostras de nanoestruturas, comerciais ou para fins de pesquisa.

3.4.2 – Preparação substrato

Foram usados substratos de Si com área de aproximadamente 81 mm² (9x9 mm) e cerca de 300 μm de espessura, clivados de “wafers” comerciais de duas polegadas orientados na direção (111).

A limpeza do substrato foi realizada sempre, amostra por amostra, minutos antes do crescimento e seguindo-se os seguintes passos:

1. Banho em acetona a 60° por 5 min, num sistema de ultra-som;
2. Banho em água deionizada, seguido de agitação manual da amostra enquanto mergulhada, com auxílio de uma pinça;
3. Esguicho de água deionizada;
4. Banho em solução de HF a 2%, por 3 min;
5. Banho em água deionizada, seguido de agitação manual da amostra enquanto mergulhada, com auxílio de uma pinça;
6. Esguicho de água deionizada;
7. Secagem com fluxo suave de gás N₂.

Neste processo de limpeza, a acetona funciona como solvente apolar, a água como solvente polar e segundo a literatura [47] a solução de ácido fluorídrico ataca o substrato, arrancando o óxido de Silício e as impurezas da superfície, deixando átomos de Hidrogênio nas ligações pendentes. Deste modo, o passo 4 da limpeza serve para tirar impurezas que poderiam estar presas à superfície e também para deixar uma camada de passivação de hidrogênio no substrato.

O sistema de ultra-som usado no passo um pode ser visto na Figura 28.



Figura 28: Sistema de ultra-som usado para limpar o substrato de Si.

3.4.3 – O crescimento das camadas

O crescimento foi feito pela técnica HWE no Laboratório de Epitaxia do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. A Figura 29 mostra um esquema do sistema que foi usado neste trabalho.

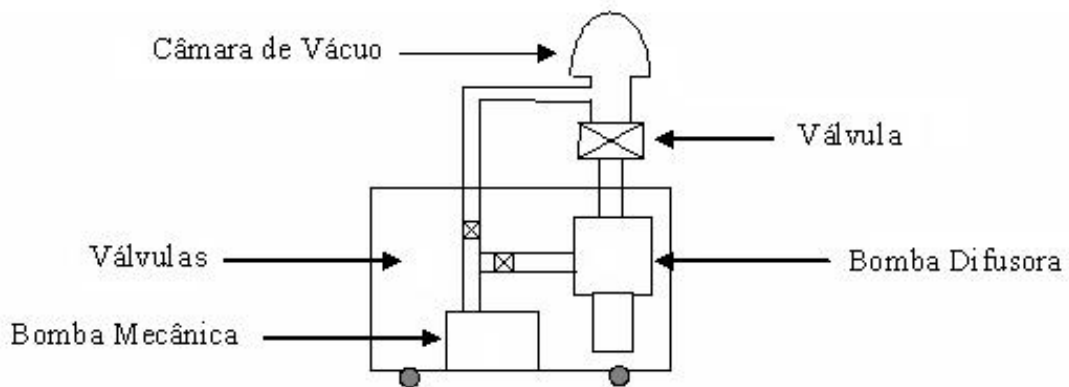


Figura 29: Esquema do sistema de crescimento HWE do Laboratório de Epitaxia do DPF – UFV.

Nesse sistema, os fornos foram montados na câmara de vácuo de uma evaporadora modelo Auto 306 Edwards, modificada para funcionar com HWE (veja a Figura 30). A pressão na câmara de crescimento pode chegar a até 10^{-7} torr. O forno da fonte pode funcionar a temperatura de até 520 °C e o do substrato até 500 °C. As temperaturas dos fornos podem ser controladas e/ou monitoradas durante todo o crescimento por sistemas tipo proporcional integral e derivativo (PID). A taxa de crescimento não pode ser acompanhada em tempo real, mas pode ser estimada com boa precisão através de calibrações anteriores, determinado-se experimentalmente a taxa de deposição para uma dada configuração de temperaturas da fonte e do substrato e de pressão na câmara de crescimento [48].



Figura 30: Sistema de crescimento HWE do Laboratório de Epitaxia do DPF – UFV.

A Figura 31 mostra os fornos do sistema montados no interior da câmara de crescimento. Como podemos ver, o forno da fonte tem posição fixa, enquanto que o forno do substrato pode ser movido, podendo ficar nas posições I ou II. Quando o forno do substrato está na posição II, não ocorre crescimento, pois o substrato não está recebendo o feixe molecular procedente da fonte e, além disso, o mesmo feixe está sendo obstruído pelo obturador preso na lateral inferior do forno do substrato, mas quando os fornos estão na configuração I, ocorre crescimento. Com esse sistema podemos controlar o tempo de crescimento com boa precisão. A movimentação do

forno do substrato substitui a presença do obturador e permite, utilizando um terceiro forno, a evaporação de outro material sobre a camada crescida, antes da abertura do sistema. No sistema de crescimento utilizado, é possível a evaporação de metais como ouro ou alumínio para a fabricação de contatos elétricos sobre a camada de CdTe.

Antes de iniciar o crescimento, mas já com a câmara sob pressões da ordem de 10^{-6} torr, fazemos um tratamento térmico no substrato a temperatura de 350 °C por cerca de 30 min, com o intuito de eliminar o máximo de impurezas remanescentes da superfície do substrato antes de iniciar o crescimento.

Depois do tratamento térmico, nós esperamos a pressão na câmara e as temperaturas dos fornos se estabilizarem nos valores pretendidos e então nós podemos iniciar o crescimento, mudando os fornos da posição II para a posição I.

a) Posição I



b) Posição II



c) Saída da fonte



Figura 31: Fornos do sistema de crescimento HWE do Laboratório de Epitaxia do DPF – UFV.

As amostras analisadas foram crescidas sob pressão de 10^{-6} Torr com substrato a temperatura de 300 °C, sob uma mesma taxa de deposição de 0,02 Å/s, e tempos de crescimento variados, obtendo assim amostras com diferentes quantidades de material depositado.

Nos resultados apresentados a seguir, nos concentraremos na análise de uma série de quatro amostras, crescidas com espessuras nominais de 18, 72, 108, 216 Å que serão denominadas amostras A, B, C e D respectivamente.

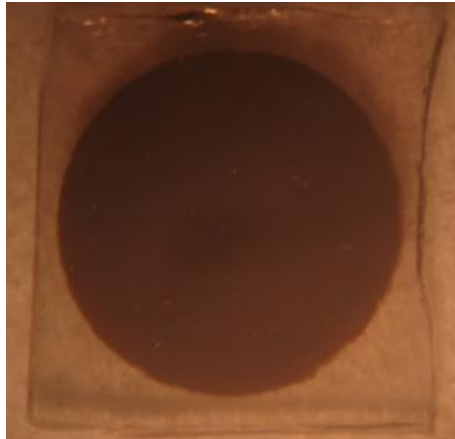


Figura 32: Filme de CdTe crescido sobre vidro.

Na Figura 32 podemos ver a imagem de uma amostra que consiste de uma camada de CdTe crescida sobre vidro. O filme de formato circular tem 7 mm de diâmetro. As amostras usadas neste trabalho são parecidas com a da figura, mas o substrato é de Si e a quantidade de material depositado é tão pequena que a camada não pode ser observada por um microscópio óptico.

4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo serão mostrados e discutidos resultados das diversas caracterizações morfológicas e estruturais das camadas de CdTe crescidas.

4.1 – Caracterização Morfológica

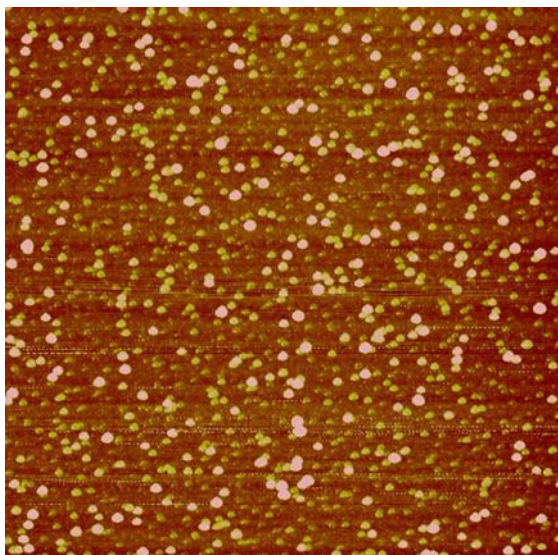
A caracterização morfológica das amostras consistiu da análise de imagens obtidas por microscopia de força atômica “ex situ” no Laboratório de Nanoscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

O microscópio usado é do modelo MultiMode® AFM da Digital Instruments operando em TappingMode® (contato intermitente). As principais imagens obtidas das quatro amostras analisadas podem ser vistas nas Figura 33. O tamanho da janela varrida é de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ e o fundo de escala para a altura é de 10 nm para a amostra A e de 70 nm para as demais amostras. Em todas as imagens, cores mais claras estão relacionadas a maiores alturas e as mais escuras a alturas menores.

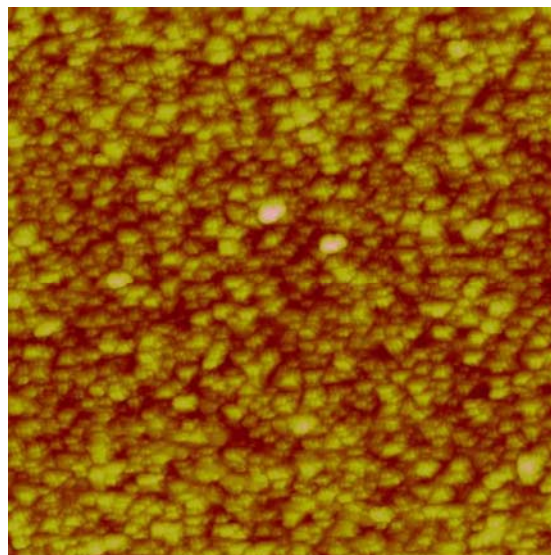
Através de uma análise minuciosa das imagens de AFM, podemos verificar a formação e crescimento de ilhas tridimensionais. Na amostra com espessura nominal de 72 Å (amostra B), nós já podemos observar a coalescência das ilhas. Na mesma amostra de 72 Å, o formato triangular da base das ilhas já pode ser observado, sugerindo que o crescimento acompanhou a estrutura cúbica e a direção cristalográfica [111] do substrato de Si. Uma ilha com estrutura cúbica, crescendo na direção [111] deve apresentar forma piramidal, com base triangular. A orientação cristalográfica dos pontos quânticos será confirmada pela caracterização estrutural das amostras por difração de raios-X, que será discutida mais adiante.

Os resultados obtidos eram esperados, pois os dois materiais envolvidos no crescimento (CdTe e Si) apresentam um descasamento de parâmetro de rede da ordem de 19 %, uma diferença no coeficiente de expansão térmica da ordem de 47 % e diferença de polaridade, sendo que o Si é apolar e o CdTe é polar. Essa combinação de fatores favorece o modo de crescimento Volmer-Weber [48]. A confirmação do modo de crescimento Volmer-Weber, com a ausência da camada de molhamento no sistema

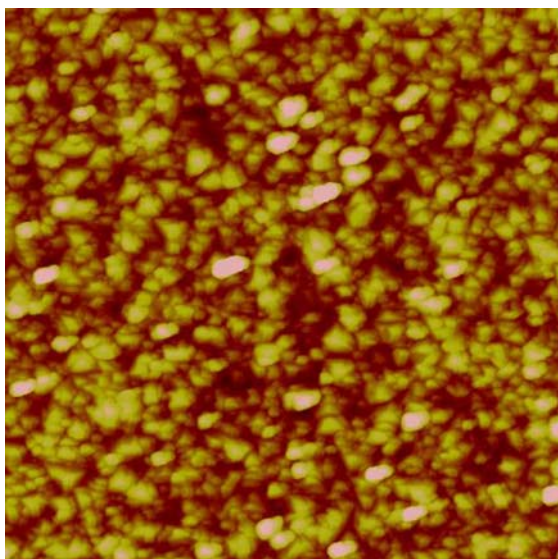
CdTe/Si já foi objeto de estudos anteriores, abordando amostras com cobertura inferior a uma monocamada atômica ($3,7 \text{ \AA}$) [24,49].



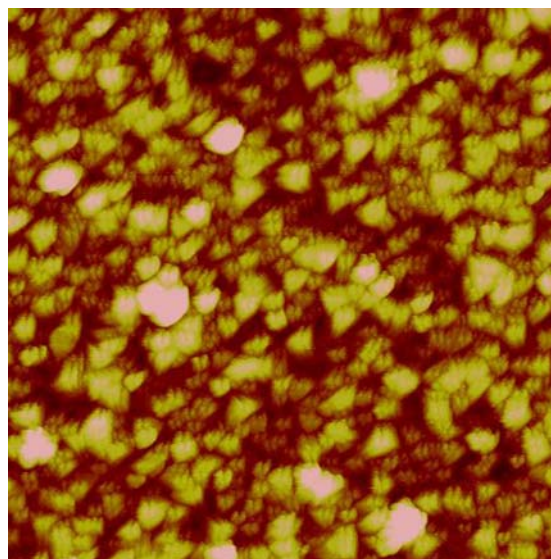
*a) Imagem de AFM da amostra A
(18 \AA).*



*b) Imagem de AFM da amostra B
(72 \AA).*



*c) Imagem de AFM da amostra C
(108 \AA).*



*d) Imagem de AFM da amostra D
(216 \AA).*

Figura 33: Imagens obtidas por AFM das quatro amostras analisadas.

4.2 – Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das amostras foi feita por técnicas de difração de , especulares e GID, sendo que as medidas foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas SP.

4.2.1 – Caracterização por técnicas especulares

Essa etapa da caracterização, que consistiu de varreduras $\theta - 2\theta$, pode nos dar informações principalmente acerca dos planos paralelos à superfície da amostra, sendo útil para verificar se as ilhas de CdTe cresceram preferencialmente na mesma direção do substrato, ou seja, a direção [111]. Também podemos obter informações a respeito da qualidade cristalina das estruturas crescidas, de possíveis acúmulos de energia elástica na camada e do tamanho médio dos grãos espalhadores na direção do crescimento, ou seja, do tamanho médio das ilhas na direção vertical.

O alinhamento das amostras foi feito usando, como referência, o pico relativo à difração dos planos {111} do substrato de Si que ocorre em $2\theta = 28,615^\circ$. Por conveniência, nós usamos o módulo do vetor transferência de momento $\left(q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \right)$ ao invés de 2θ nos gráficos.

Os resultados das varreduras estão mostrados no Gráfico 2 ao Gráfico 5, sendo que cada um mostra a intensidade da difração em função de q para as quatro amostras analisadas. Os picos são relativos à difração dos planos {111} do substrato de Si e da camada de CdTe. É importante frisar que não foram observados picos referentes a nenhum outro plano cristalino, além daqueles paralelos à família {111}. A ausência de outros picos significa que só temos planos da família {111} paralelos à superfície, mostrando que o crescimento se processou nesta direção preferencial que é a mesma do substrato. Como podemos ver, para todas as amostras, além do plano do Si, observamos um pico bem definido com centro próximo de $2\theta = 23,900^\circ$ ($q = 1,679 \text{ \AA}^{-1}$), que é referente ao plano (111) do CdTe.

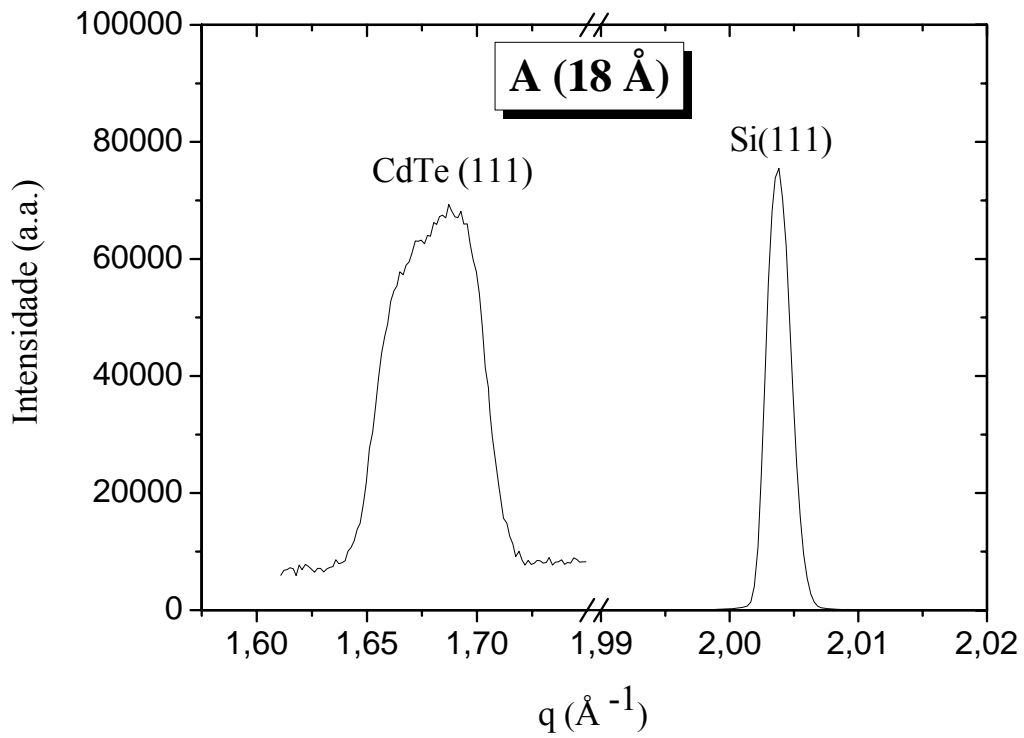


Gráfico 2: Difratograma referente á varredura $\theta - 2\theta$ especular da amostra A com 18 Å de espessura.

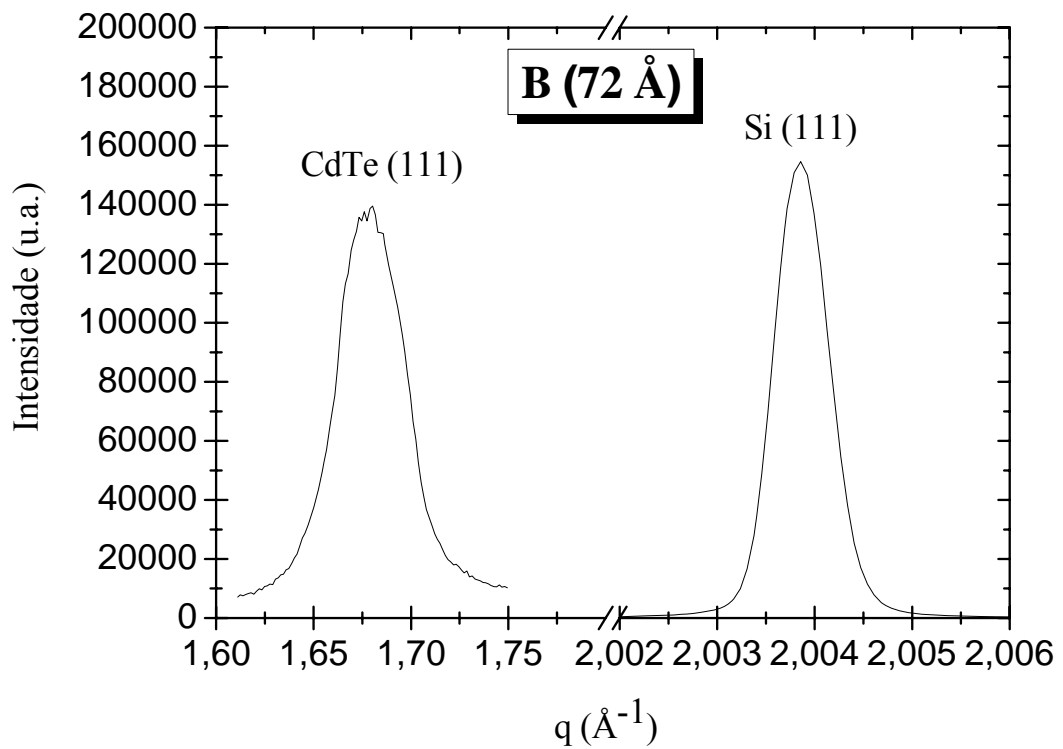


Gráfico 3: Difratograma referente á varredura $\theta - 2\theta$ especular da amostra B com 72 Å de espessura.

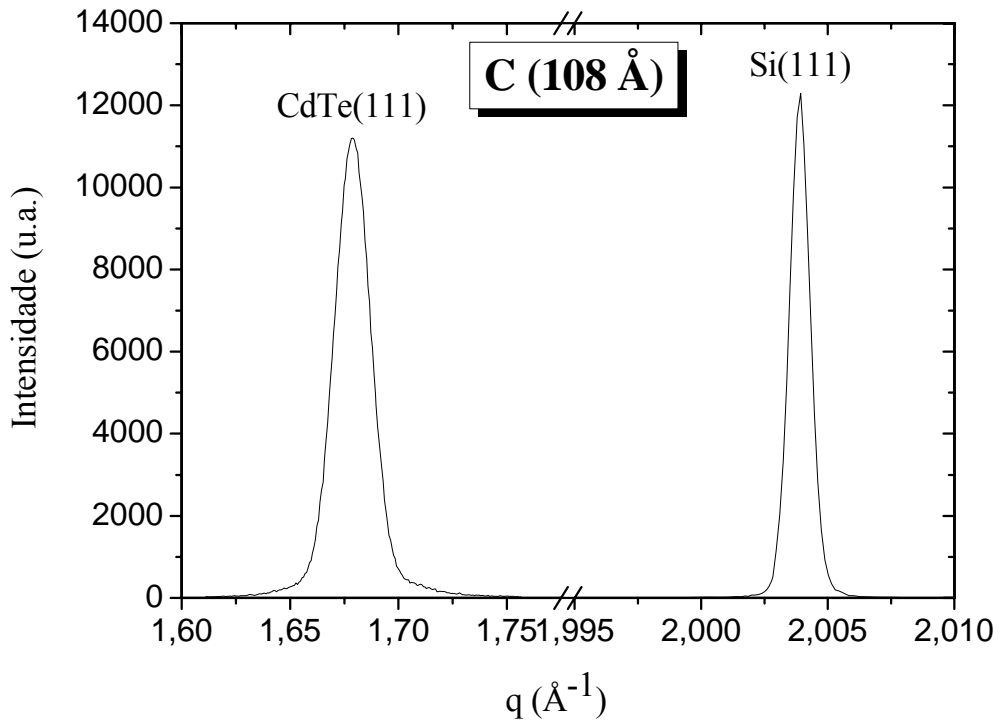


Gráfico 4: Difratoograma referente à varredura $\theta - 2\theta$ da amostra C com 108 Å de espessura.

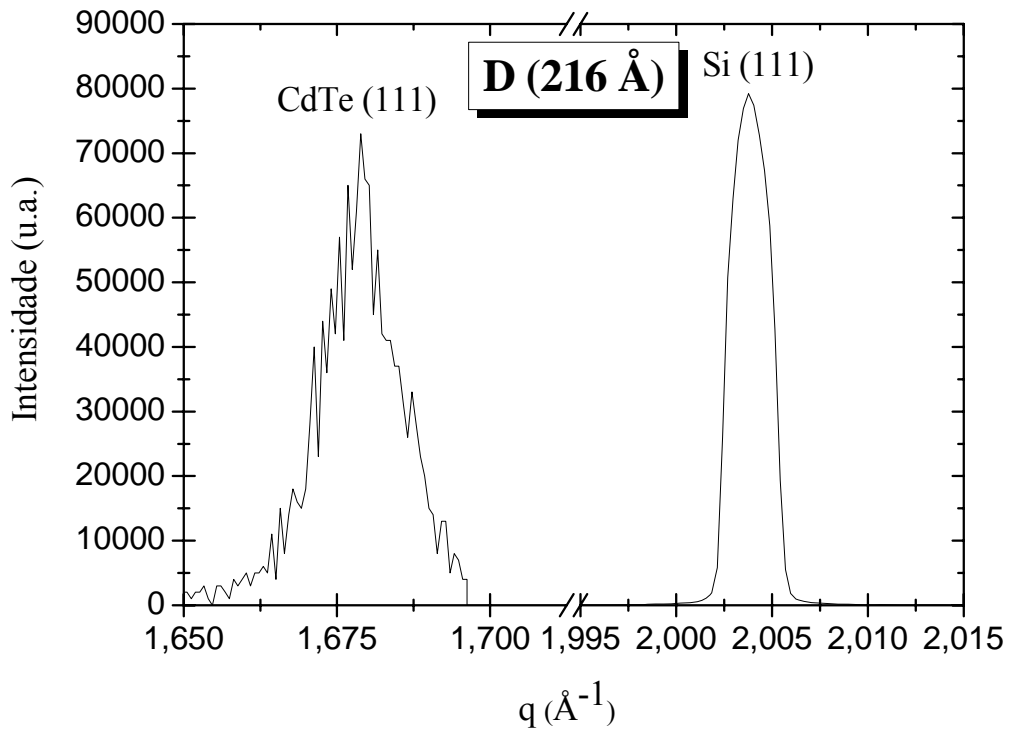


Gráfico 5: Difratoograma referente à varredura $\theta - 2\theta$ especular da amostra D com 216 Å de espessura.

Para determinar o valor da largura a meia altura e da coordenada 2θ do centro dos picos relativos ao CdTe, basta fazer um ajuste gaussiano, como pode ser visto no Gráfico 6. Com base nesses valores, nós podemos determinar o valor do parâmetro de rede na direção perpendicular à amostra e o tamanho médio dos grãos espalhadores projetados sobre um plano perpendicular a amostra. Esses dados estão mostrados na Tabela 2.

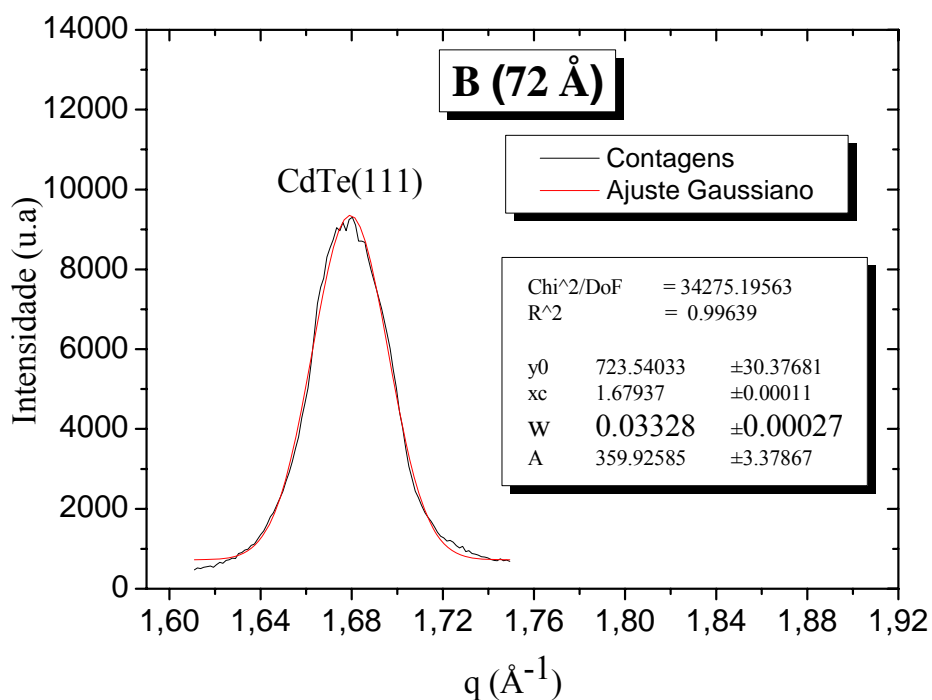


Gráfico 6: Ajuste gaussiano do pico de difração do plano (111) do CdTe, para a amostra B, com 72 Å de espessura.

Amostra	θ (°)	a (Å)	FHWM (Å ⁻¹)	H (Å)
A (18 Å)	11,965 ± 0,001	6,474 ± 0,002	0,0392 ± 0,0003	160 ± 1
B (72 Å)	11,954 ± 0,001	6,480 ± 0,002	0,0333 ± 0,0003	189 ± 2
C (108 Å)	11,946 ± 0,001	6,484 ± 0,002	0,0166 ± 0,0003	378 ± 7
D (216 Å)	11,950 ± 0,001	6,482 ± 0,002	0,0133 ± 0,0003	473 ± 11

Tabela 2: Coordenada θ do centro do pico de difração, parâmetro de rede determinado a partir da lei de Bragg, a largura a meia altura (FHWM) dos picos de difração (111) e a dimensão vertical(H) média dos cristais para as quatro amostras analisadas.

O parâmetro de rede tabelado do CdTe é 6,482 Å ($\theta = 11,950^\circ$) e como podemos ver, a diferença entre o parâmetro de rede medido e o tabelado é bem pequena, não passando de 0,2 %. Este resultado mostra que o CdTe está totalmente relaxado apesar de uma diferença de parâmetro de rede da ordem de 19% entre os dois materiais. Neste caso, devemos supor a existência de defeitos na interface entre as ilhas e o substrato

O tamanho médio dos grãos espalhadores é da ordem de 10^2 Å concordando com dados obtidos por Ferreira e outros pela técnica de AFM. [48]

4.2.2 – Caracterização por técnicas GID

Utilizando a técnica GID, é possível analisar a orientação cristalina, o estado de tensão e o tamanho médio dos pontos quânticos em direções paralelas a superfície.

A princípio, foram feitas varreduras $\theta - 2\theta$, semelhantes às descritas na etapa de técnicas especular, entretanto, neste caso, analisamos planos cristalinos perpendiculares a superfície da amostra (veja a Figura 18).

Os gráficos 11 a 13 mostram os resultados das varreduras $\theta - 2\theta$ GID, onde investigamos os picos de difração dos planos da família {220} do Si e do CdTe em função de q para as amostras B,C e D. Nós não fomos capazes de fazer esta medida para a amostra com a menor cobertura (18 Å), provavelmente devido ao pequeno volume de material depositado, além da presença de defeitos, gerando uma intensidade difratada insuficiente para ser detectada.

De forma semelhante à etapa de caracterização especular, nós podemos calcular o tamanho médio dos grãos espalhadores e os desvios no valor do parâmetro de rede da camada, mas agora na direção perpendicular ao plano da amostra. Os valores encontrados estão na Tabela 3

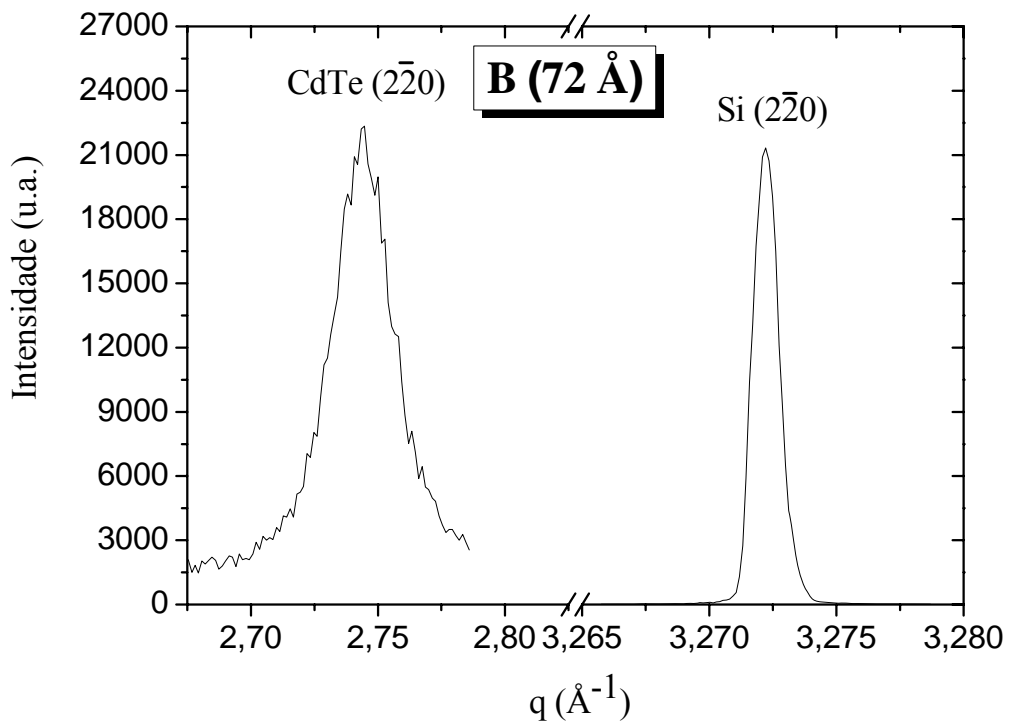


Gráfico 7: Difratoograma referente à varredura $\theta - 2\theta$ GID para a amostra B com 72 Å de espessura.

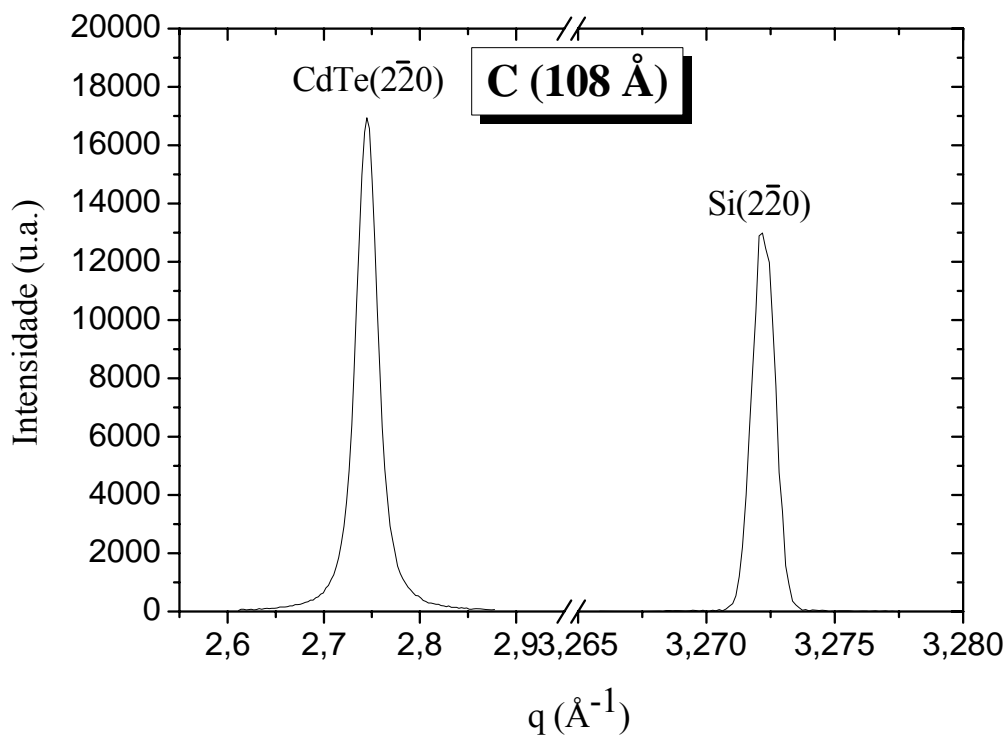


Gráfico 8: Difratoograma referente à varredura $\theta - 2\theta$ para a amostra C com 108 Å de espessura.

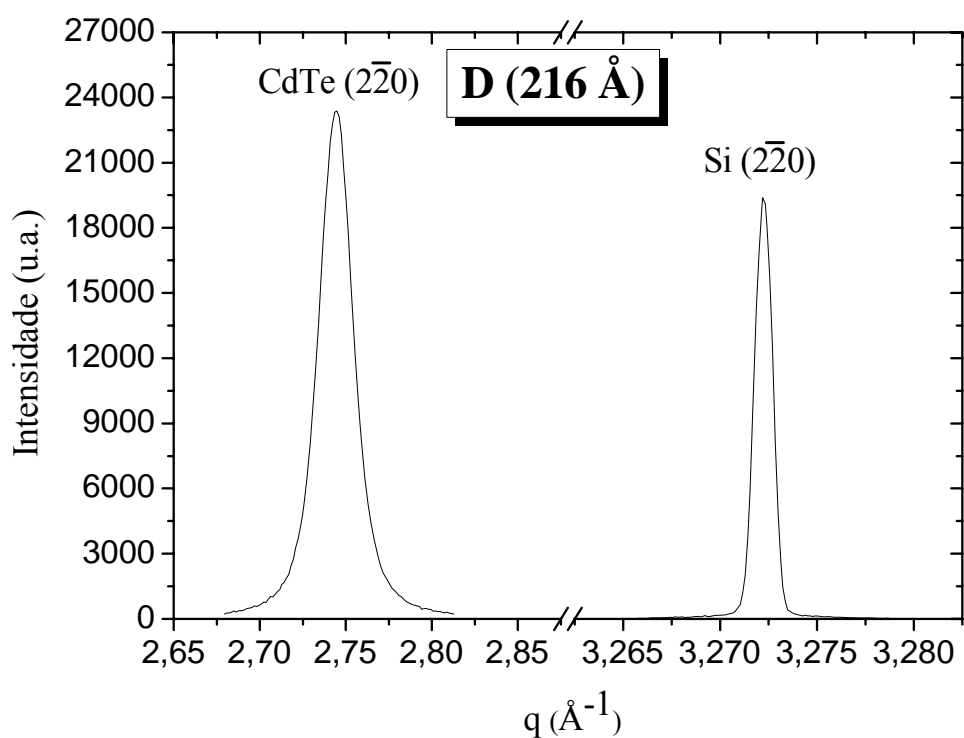


Gráfico 9: Difratograma referente á varredura $\theta - 2\theta$ para a amostra D com 216 Å de espessura.

Amostra	θ (°)	a (Å)	FHWM (Å ⁻¹)	L (Å)
A (18 Å)	-	-	-	-
B (72 Å)	$19,781 \pm 0,001$	$6,476 \pm 0,002$	$0,0244 \pm 0,0003$	258 ± 3
C (108 Å)	$19,788 \pm 0,001$	$6,474 \pm 0,001$	$0,0238 \pm 0,0003$	264 ± 3
D (216 Å)	$19,782 \pm 0,001$	$6,475 \pm 0,001$	$0,0205 \pm 0,0003$	306 ± 4

Tabela 3: Coordenada θ do centro do pico de difração, parâmetro de rede determinado a partir da lei de Bragg, largura a meia altura (FHWM) dos picos de difração (220) e a dimensão lateral média (L) dos cristais espalhadores para as quatro amostras analisadas.

Como nas varreduras especulares, as varreduras GID mostraram apenas variações muito pequenas no parâmetro de rede do CdTe, indicando pontos quânticos quase que totalmente relaxados. O tamanho médio dos grãos espalhadores novamente foi da ordem de 10^2 Å.

Apesar dos desvios nos parâmetros de rede medidos, tanto pelas técnicas de difração especular quanto pelas técnicas GID, serem muito pequenos, pode-se observar que existe uma tendência do parâmetro de rede medido na direção vertical ser maior que o parâmetro de rede tabelado, enquanto que o parâmetro de rede medido na direção horizontal é menor que o parâmetro de rede tabelado (veja a Tabela 4). Este comportamento deveria ser esperado, uma vez que o silício apresenta um parâmetro de rede menor que o CdTe e, portanto, os pontos quânticos deveriam estar comprimidos no plano e distendidos na direção de crescimento. Estas medidas indicam que apesar das ilhas estarem praticamente relaxadas, existe ainda algum stress residual.

Amostra	Vertical	Horizontal
	a (Å)	a (Å)
A	$6,474 \pm 0,002$	-
B	$6,480 \pm 0,002$	$6,476 \pm 0,002$
C	$6,484 \pm 0,002$	$6,474 \pm 0,002$
D	$6,482 \pm 0,002$	$6,475 \pm 0,002$

Tabela 4: Comparação entre os parâmetros de rede medidos na direção vertical e na direção horizontal.

Também podemos constatar uma inversão na razão de aspecto das ilhas durante o crescimento, isto é, no início do crescimento as ilhas têm base maior que a altura, mas à medida que o crescimento avança, há uma inversão, e dimensão vertical passa ser maior que a horizontal, como pode ser observado na Tabela 5. Mudanças na razão de aspecto de pontos quânticos são comumente observadas, também em sistemas que obedecem o modo de crescimento Stranski-Krastanov. [50]

Amostra	H (Å)	L (Å)
A	160 ± 1	-
B	189 ± 2	258 ± 3
C	378 ± 7	264 ± 3
D	473 ± 11	306 ± 4

Tabela 5: Comparação entre as dimensões medias dos cristais espalhadores na direção vertical e na direção horizontal.

O Gráfico 10 mostra o difratograma relativo à varredura φ para a amostra B, onde vemos os planos perpendiculares ao plano (111) que possuem distância interplanar $d_{hkl} = a/\sqrt{8}$ ($2\theta = 39,483^\circ$), ou seja, os planos $(\bar{2}20)$, $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}02)$, $(20\bar{2})$, $(0\bar{2}2)$ e $(02\bar{2})$.

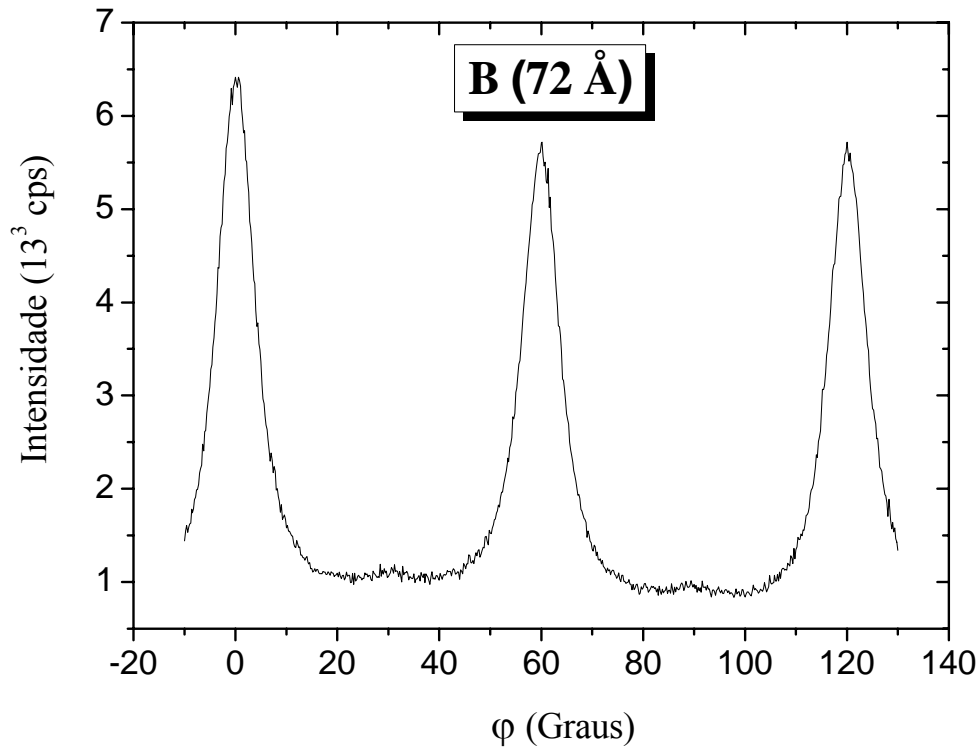


Gráfico 10: Varredura φ da amostra B.

Analisando o gráfico observamos a presença de picos intensos a cada 60° e picos bem menos intensos entre estes. A existência da simetria de 60° , como mostra a Figura 34, seria aquela esperada para os planos da família $\{220\}$.

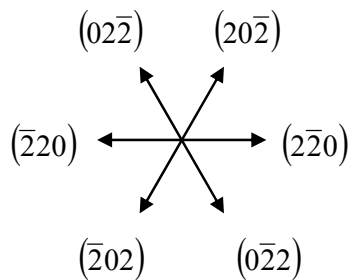


Figura 34: Simetria das direções cristalográficas dos planos da família $\{220\}$ que deveria ser observada nas varreduras φ .

Os picos menos intensos indicam a presença de ilhas giradas de 30° no plano de crescimento. A menor intensidade destes picos mostra que a quantidade de ilhas giradas é pequena em comparação as ilhas não giradas.

As outras amostras investigadas apresentam o mesmo comportamento, como pode ser observado no Gráfico 11, que mostra a varredura φ para a amostra D. A variação na intensidade do pico em 140° observada para esta amostra esta relacionada com o desvio que alguns substratos de Si apresentam em relação à direção [111], o que torna difícil o alinhamento no momento da medida. O desvio é devido ao polimento do substrato que pode apresentar $\pm 2^\circ$ de inclinação em relação aos planos perpendiculares a direção [111].

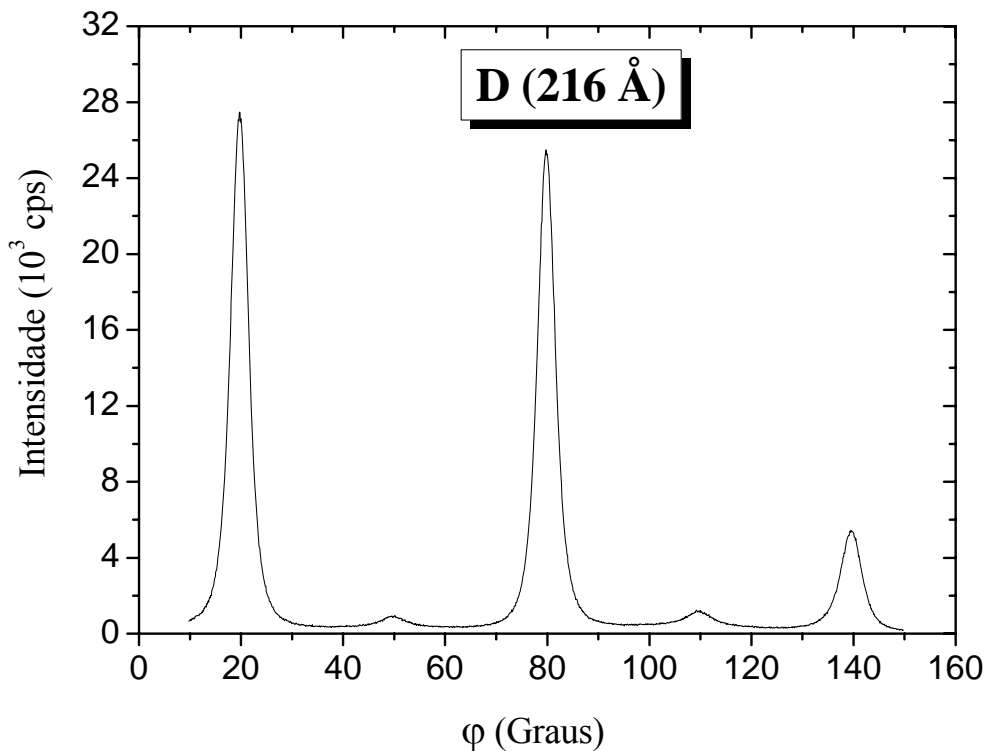


Gráfico 11: Varredura φ da amostra D.

Comparando-se a intensidade relativa dos picos menos intensos em relação aos mais intensos nas amostra B e D, observamos que há um aumento de 1% para 3% da primeira em relação à segunda, indicando que o número de ilhas giradas aumenta à medida que a taxa de cobertura aumenta. Uma possível explicação para este

comportamento seria o favorecimento à nucleação de ilhas giradas nos defeitos gerados pelo processo de coalescência das ilhas.

5 – Conclusões

Neste trabalho foram crescidos pontos quânticos e filmes ultra-finos de CdTe utilizando a técnica HWE, sobre substrato de Si(111) passivados com hidrogênio. As características morfológicas e estruturais de uma série de amostras, obtidas variando-se a taxa de cobertura nominal, foram investigadas através das técnicas de microscopia de força atômica e difração de raios-X.

Das medidas de AFM, pudemos constatar a presença de ilhas tridimensionais de formato piramidal com base triangular, sugerindo haver crescimento epitaxial seguindo a direção cristalográfica do substrato de Si. Para baixas taxas de cobertura as ilhas se apresentam isoladas, mas para espessuras nominais entre 18 e 72 Å, inicia-se o processo de coalescência.

As medidas de difração de θ na geometria especular confirmaram o crescimento epitaxial, mostrando a existência apenas dos planos da família $\{111\}$ paralelos a superfície da amostra. Entretanto, as varreduras φ feitas na geometria GID mostraram que apesar da maioria dos pontos quânticos apresentarem uma orientação preferencial no plano de crescimento (acompanhando a do substrato), à medida que a taxa de cobertura aumenta aparecem pontos girados de 30°. O aumento do número de ilhas giradas com a taxa de cobertura parece indicar que os defeitos gerados no processo de coalescência favorecem a nucleação de ilhas giradas. Deve-se ressaltar que as medidas realizadas não permitem a observação de pontos quânticos girados de 60°, devido à simetria apresentada pela família de planos investigada.

Através das medidas de difração de θ , foi também possível demonstrar que as ilhas estão praticamente relaxadas, apesar da enorme diferença de parâmetro de rede, aproximadamente 19%, entre o CdTe e o Silício, o que indica a presença de defeitos na interface entre os pontos quânticos e o substrato. Apesar disso, nós pudemos constatar a presença de um pequeno stress residual, com o parâmetro de rede no plano ligeiramente menor que o parâmetro de rede na direção de crescimento, como era de se esperar.

Também foi possível verificar uma inversão na razão de aspecto das ilhas durante o crescimento, através dos dados referentes à dimensão média dos cristais espalhadores nas direções verticais e horizontais. Estes dados mostram que, no início do crescimento a base das ilhas é maior que a altura, mas esta situação se inverte a medida que o crescimento evolui.

Parte dos resultados deste trabalho foi apresentada na forma de pôster na 28th Conferência Internacional sobre Física de Semicondutores (ICPS-2006), realizada em Viena, Austria e, também, como comunicação oral na 17^o Reunião Anual de Usuários do LNLS (RAU-2007). Além disso, um artigo para publicação em periódico internacional está em fase final de preparação.

6 – Referências Bibliográficas

- [1] V. A. Shchukin and N. N. Ledentsov, “Epitaxy of Nanostructures” (Springer, Berlin, 2003).
- [2] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E .F. Crabbé and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 10 (1995).
- [3] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, L. McCaffrey, Y. Feng and S. Charbonneau, *Science* **274**, 1350 (1996).
- [4] C. W. J. Beenakker and H. van Houten, “Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures” (Academic Press, New York, 1991).
- [5] R. B. Birgeneau and G. Shirane, *Physics Today* / December 1978, 32.
- [6] K. von Klitzing, G. Dorda and M. Pepper, *Physical Review Letters* **45**, 494 (1980).
- [7] C. Kittel, “Física do Estado Sólido – 8ª Edição” (LTC, Rio de Janeiro, 2006).
- [8] R. Srinivasa, M. B. Panish and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1441 (1987).
- [9] J. Rams, N. V. Sochinskii, V. Munoz and J. M. Cabrera, *Appl. Phys. A* **71**, 277 (2000).
- [10] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [11] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Ver. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [12] M. Pincolitz, G. Springholtz and G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 250 (1998).
- [13] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J.L. Rouvière and N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.* **83**, 7618 (1998).
- [14] M. A. Herman and H. Sitter, “Molecular Beam Epitaxy; Fundamentals and Current Status – 2nd Edition” (Springers, Berlin, 1996).
- [15] L. M. Guimarães, Dissertação de Mestrado Apresentado à UFV (2007).
- [16] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9, 2003)
- [17] E. C. Paiva, Dissertação de Mestrado Apresentado à UFV (2003).

-
- [18] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics, International Edition", ed.D.G. Crane (Saunders College Publishing, 1976).
- [19] R. A. Martins, "Revista Brasileira de Ensino de Física" **20** (4): 373-91, 1998.
- [20] E. Oksanen, V. Jaakola, T. Tolonen, K. Valkonen, B. Åkerström, N. Kalkkinen, V. Virtanen and A. Goldman, Acta Cryst. D **62**, 1369-1374 (2006).
- [21] B. Altermark, A. O. Smalås, N. P. Willassen and R. Helland, Acta Cryst. D **62**, 1387-1391 (2006).
- [22] N. Valls, M. Richter and J. A. Subirana, Acta Cryst. D **61**, Issue 12, 1587-1593 (2005).
- [23] C. Adriano, Dissertação de Doutorado Apresentada à UNICAMP (2004).
- [24] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley and Sons, New York, 1981).
- [25] S-W. Hla, Journal of Vacuum Science & Technology B **23**, Issue 4, 1351-1360 (2005).
- [26] L. Otero, Thin Solid films **49**, 3 (1978).
- [27] J. A. Venables, "Introduction to Surface and Thin Film Processes" (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [28] D. J. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics" (Prentice Hall, New Jersey, 1994).
- [29] E. Butkov, "Física Matemática" (Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978).
- [30] C. Adriano, Dissertação de Mestrado Apresentada à UNICAMP (2004).
- [31] J. D. Jackson, "Eletrodinâmica Clássica – 2ª Edição", (Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983).
- [32] H. Dosch, B. W. Batterman and D. C. Wack, Physical Review Letters **56**, No. 11, 1144 (1986).
- [33] G. H. Vineyard, PRB **26**, No. 8 4146 (1982).
- [34] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, "Elements of Modern X-ray Physics" (Wiley, New York, 2001)
- [35] A. Malachias, Dissertação de doutorado Apresentada à UFMG (2005).

-
- [36] V. L. Mironov, “Fundamentals of Scanning Probe Microscopy”. (The Russian Academy of sciences – Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004).
- [37] G. Binnig and C. F. Quate, PRL **56**, No. 9, 930 (1986).
- [38] G. Binnig and H. Rohrer, Reviews of Modern Physics, **59**, No. 3, Part I, 615 (1987).
- [39] M. C. Strus, A. Raman, C-S. Han and C. V. Nguyen, Nanotechnology **16**, 2482-2492 (2005).
- [40] A. X. Araújo, Dissertação de Mestrado Apresentada à UFSC (2005).
- [41] N. C. Santos, M. A. R. B. Castanho, Biophysical Chemistry **107**, 133–149 (2004).
- [42] Z. Reich, R. Kapon, R. Nevo, Y. Pilpel, S. Zmora and Y. Scolnik, Biotechnology Advances **19**, 451-485 (2001).
- [43] D. R. Lide, “Handbook of Chemistry and Physics – 79th Edition 1998-1999” (CRC-Press, Washington, 1998).
- [44] Kurt J. Lesker Company, “Catalog 6 – Vacuum Products”, Technical Tables 24.
- [45] R. Dingle, H. L. Störner, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **33**, 665 (1990).
- [46] H. Kuwabara, A. Unno, K. Kouga, T. Watanabe, W. Tomoda, Y. Nakanishi and H. Tatsuoka, Appl. Surf. Sci. **175/176**, 643 (2001).
- [47] K. W. Kolasinski, Physical Chemistry Chemical Physics **5** (6), 1270-1278 (2003).
- [48] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes and B. R. A. Neves, J. Appl. Phys. **93**(2), 1195 (2003).
- [49] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes and B. R. A. Neves, Physica Status Solid (b) **232**, 173, Issue 1 (2002).
- [50] J. Johansson and W. Seifert, Journal of Crystal Growth **234**, 139-144 (2002).